



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Efecto de la plata (Ag^{1+}) y el hierro (Fe^{3+}) sobre la sorción de manganeso por zeolitas naturales modificadas

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

Presenta:

I.Q. Claudia Xilomén Rojas Pavón

Asesora Interna:

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Área de Química de Materiales

Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A

Asesora Externa:

Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez

Departamento de Química,

Instituto de Nacional de

Investigaciones Nucleares, ININ

Enero, 2018

*Para Leonardo, Héctor y Ángel,
grandes hombres en mi vida.*

A mis padres y hermanos.

"Per ardua at Æternum"

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Marisela Maubert Franco, por su paciencia y apoyo durante todo este tiempo.

A la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez por su tiempo y constante apoyo a lo largo de este proceso.

A la Dra. Miriam Jennifer Jiménez Cedillo por sus valiosos consejos y conocimientos para sacar adelante esta investigación.

Al CONACYT por el financiamiento parcial al Proyecto: " *Comportamiento de intercambiadores iónicos y adsorbentes de origen natural frente a especies nucleares, químicas o microbiológicas consideradas contaminantes del agua*", **(Proyecto 254665-Q)**.

Al CONACYT mi profundo agradecimiento por la beca recibida para desarrollar mi proyecto de tesis de maestría **234815**.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por el apoyo recibido en el desarrollo de proyecto.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales por el apoyo recibido para el desarrollo del presente proyecto

Al soporte técnico en la microscopia electrónica de barrido del Dr. E. Palacios (IMP) y K. Uribe (UAM-A)

Contenido

Introducción	9
Justificación	12
Hipótesis.....	13
Objetivos	13
Objetivo General:	13
Objetivos específicos:.....	13
1. ANTECEDENTES	16
1.1 Manganeseo.....	16
1.2 Zeolitas Naturales (ZN's)	17
1.2.1 Características estructurales y propiedades de las zeolitas.....	18
1.2.2 Intercambio Iónico	19
1.2.3 Uso de las zeolitas naturales	20
1.3 Metas.....	22
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
2.1 Materiales	24
2.2 Tratamiento de las tobas zeolíticas.....	24
2.2.1 Modificación con Na.....	24
2.2.2 Tratamiento con sales Fe o Ag	24
2.3 Caracterización de los materiales	25
2.3.1 Difracción de rayos-X	25
2.3.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos -X y Microscopía electrónica de barrido...	25
2.3.3 Adsorción física de nitrógeno.....	25
2.3.4 Curva de pH_f vs pH	26
2.4 Sorción de Mn(II)	26
2.4.1 Cinética.....	26
2.4.2 Isotermas.....	26
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
3.1 Caracterización.....	29
3.1.1 Composición mineral y cristalinidad	29
3.1.2 Composición elemental.....	30

3.1.3 Morfología.....	31
3.1.4 Características de textura	33
3.1.5 Valor de pH en el punto de carga cero.....	36
3.2 Sorción de Mn(II)	38
3.2.1 Cinética.....	38
3.2.1.1 Modelo cinético de Pseudo-primer orden	40
3.2.1.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden	41
3.2.2 Isotermas.....	42
3.2.2.1 Isotherma de Langmuir	43
3.2.2.2 Isotherma de Freundlich	45
3.3 CONCLUSIONES	47
ANEXO I	54
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	54
Difracción de Rayos-X (DRX).....	54
Microscopia Electrónica	56
Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	58
Microscopio electrónico de barrido	58
EDS en microscopía de barrido	59
Fisisorción de N ₂	61
Clasificación y descripción de las isotermas.....	64
Isotermas de adsorción.....	64
Tipos de lazos de histéresis	65
Punto de carga cero	67
ANEXO II	69
ARTÍCULO PUBLICADO	69

Lista de acrónimos y abreviaciones

Acrónimo/ Abreviación

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Hallenda
C.I.I.	Capacidad de intercambio iónico
CLI	Clinoptilolita
CLIAg	Clinoptilolita intercambiada con plata
CLIFe	Clinoptilolita intercambiada con hierro
CLINa	Clinoptilolita intercambiada con sodio
DRX	Difracción de Rayos-X
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X
Por sus siglas en inglés EPA	Agencia de Protección Ambiental de EE UU AA
Por sus siglas en inglés IZA	Asociación Internacional de Zeolitas
Por sus siglas en inglés JCPDS	Base de datos de estructuras cristalinas
MOR	Mordenita
MORAg	Mordenita intercambiada con plata
MORFe	Mordenita intercambiada con hierro
MORNa	Mordenita intercambiada con sodio
PZC (pH _{pzc})	Punto de carga cero
Por sus siglas en inglés SEM	pH en el punto de carga cero Microscopia electrónica de barrido
Por sus siglas en inglés TEM	Microscopia electrónica de transmisión
Por sus siglas en inglés ZN's	Zeolitas Naturales
WHO	Organización Mundial de la salud
Por sus siglas en inglés	

Resumen

Zeolitas naturales mexicanas de origen sedimentario provenientes de dos yacimientos en forma de tobas: clinoptilolita y mordenita, fueron modificadas para obtenerlas en sus formas de sodio, hierro y plata con el fin de dilucidar los efectos de las especies metálicas sobre las propiedades de sorción de los materiales zeolíticos naturales para la eliminación de manganeso (Mn^{2+}) de soluciones acuosas. La interacción entre las soluciones de manganeso y los materiales zeolíticos se llevó a cabo mediante el uso de un sistema batch. Las zeolitas naturales no modificadas y modificadas se caracterizaron por difracción de rayos-X, fisisorción de nitrógeno a 77K (superficie específica BET), microscopia electrónica de barrido (SEM) y los puntos de carga cero (PZC). Las cantidades de Fe y Ag en las tobas de clinoptilolita y mordenita son similares ($4.3 \pm 0.2\%$ en peso. y $3.9 \pm 0.1\%$ en peso, respectivamente).

La morfología y la estructura cristalina de ambos materiales no demostraron ningún cambio cuando el Fe o la Ag se incorporan en la red cristalina de las zeolitas; sin embargo, las características texturales y el punto de carga cero se vieron afectados por la presencia de estas especies metálicas con respecto a los materiales zeolíticos no modificados. Los datos cinéticos fueron mejor ajustados por un modelo de pseudo segundo-orden, y el modelo de Freundlich describió las isothermas.

Las tobas de clinoptilolita y mordenita modificadas con la plata, removieron al manganeso de las soluciones acuosas más eficientemente, que aquéllas modificadas con el hierro o el sodio. Por lo tanto, ambos materiales zeolíticos (CLIAg y MORAg), se podrían utilizar para la eliminación del manganeso de soluciones acuosas, independientemente de sus características estructurales.

Abstract

Mexican clinoptilolite- and mordenite-rich tuffs were modified to obtain their sodium, iron, and silver forms in order to elucidate the effects of metallic species on the sorption properties of the natural zeolitic materials for the removal of Mn^{2+} from aqueous solutions. The interaction between the manganese solutions and the zeolitic materials was conducted by using a batch system. The unmodified and modified natural zeolites were characterized by, X-ray diffraction, BET specific surface, scanning electron microscopy (SEM) and the points of zero charge. The amounts of Fe and Ag in both clinoptilolite- and mordenite-rich tuffs are similar (4.3 ± 0.2 %wt. and 3.9 ± 0.1 %wt., respectively).

The morphology and the crystalline structure of both materials demonstrate no change when Fe or Ag is added into the zeolitic network; however, the textural characteristics and the point of zero charge were affected by the presence of these metallic species with respect to unmodified zeolitic materials. The kinetic data were best fit by a pseudo-second order model, and the Freundlich model described the isotherms. The clinoptilolite- and mordenite-rich tuffs modified with silver removed manganese more efficiently than those modified with iron or sodium did. Therefore, both zeolitic materials could be used for the removal of manganese from aqueous solutions, independent of their structural characteristics.

INTRODUCCIÓN

El agua desempeña un papel central en el funcionamiento de la Biosfera y en el apoyo de toda la vida. Los ecosistemas de agua fresca son particularmente importantes, proporcionando una variedad única y diversa de servicios sobre los que la sociedad humana depende. Servicios que no sólo incluyen el “aprovisionamiento” como la prestación del agua para la agricultura y la energía hidroeléctrica; sino también los servicios de “regulación”, donde el agua ayuda a regular nuestro medio ambiente, como el control de inundaciones o la irrupción de contaminantes (Vanneuville et al., 2012)

El agua como recurso natural es un bien muy escaso, ya que tanto los ecosistemas, como la sociedad y la economía que mueven a nuestro planeta necesitan agua. El 95.5% del agua se encuentra en mares y océanos en forma salada, lo que la hace inútil para la alimentación, la agricultura y la mayor parte de los usos industriales. El 2.5% del agua restante en el planeta es agua dulce, pero está confinada en los glaciares, en la nieve, en depósitos subterráneos o en otros lugares de difícil acceso; por lo anterior, sólo un 0.26% de la masa total de agua es aprovechable para el consumo humano (Casas, 2017)

Las actividades humanas para lograr el desarrollo han causado contaminación ambiental en los últimos decenios. La contaminación por metales pesados es un tema de gran importancia social y medioambiental debido a su toxicidad y a su capacidad de causar deterioro en la calidad del agua.

El agua tiene una composición precisa (H_2O), por tanto es fácil identificar compuestos ajenos a ella. En general, se considera como “contaminante” al exceso de materia o energía (calor) que provoque daños a los humanos, plantas, animales y bienes, que perturben negativamente las actividades que normalmente se desarrollan cerca o dentro del agua.

El origen de la contaminación en el agua es muy variado, pero se pueden citar como causantes a los desechos urbanos e industriales, los drenados de la agricultura y las

minas, la erosión, los derrames de las sustancias tóxicas, los efluentes de plantas depuradoras y el lavado de la atmósfera, entre otros.

La barrera entre que es un contaminante y que es un compuesto benéfico, muchas veces es cuestión de la cantidad en que se encuentra en una sustancia, valor que no es universal para los seres vivos o usos del agua.

Los contaminantes pueden clasificarse, de la siguiente forma:

- De acuerdo a su naturaleza (Químicos, biológicos y físicos).
- De acuerdo con el tamaño; según la medida del contaminante que existe (materia suspendida, materia coloidal y materia disuelta).
- De acuerdo al grupo al que pertenecen; esta clasificación tiende a agrupar compuestos similares independientemente de sus efectos o fuentes.
- De acuerdo a si son contaminantes convencionales o tóxicos prioritarios.

Esta última clasificación es la más abundante. Se define como tóxico a cualquier sustancia química capaz de causar daño, debilitar o matar a cualquier organismo vivo. Los efectos que producen son en función del tipo de sustancia, concentración y metabolismo. En general, son teratogénicos (que producen anomalías en plantas y animales), mutagénicos (producen cambios genéticos), carcinogénicos o venenosos. Una característica relevante es que son acumulables, y su efecto se manifiesta sólo después de cierto periodo de exposición. Entre una concentración tolerable y una letal hay un nivel intermedio en donde se presentan efectos secundarios. Este valor inferior corresponde al umbral del valor límite (UVL) y representa la máxima concentración a la cual un organismo puede ser expuesto continuamente sin sufrir trastornos. El UVL se utiliza para definir los estándares de contaminación.

Actualmente, existe una lista bien definida de 129 compuestos que constituyen una prioridad dentro de la estrategia del control de agua en Estados Unidos de Norteamérica, toda vez que este país ha superado aceptablemente los problemas de contaminación biodegradable y microbiológica. Dentro de los contaminantes tóxicos listados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) se encuentran los plaguicidas, bifenilospoliclorados, hidrocarburos aromáticos

policíclicos y monocíclicos, hidrocarburos alifáticos halogenados, éteres halogenados, éteres del ácido ftálico, nitrosaminas y metales (Keith y Telliard, 1979).

Algunos metales son necesarios para los seres vivos, pero pueden llegar a ser tóxicos si rebasan ciertas concentraciones, a estos últimos se les llama con frecuencia “metales pesados”. Químicamente se entiende por metal pesado aquel cuya densidad es mayor a 5g/cm^3 , pero la connotación se emplea para aquellos que son tóxicos y que en realidad abarcan los grupos de transición al igual que los metaloides (Jiménez, 2000).

El manganeso se puede encontrar en aguas naturales en dos formas, la forma reducida y soluble (Mn^{2+}) y la forma oxidada (MnO_2), pirolusita. Si los iones Mn^{2+} no fueron oxidados, estos iones podrían fácilmente escapar a través de procesos de tratamiento de agua. Una vez en el sistema de distribución, se podrían oxidar gradualmente al dióxido de manganeso insoluble que causaba varios problemas, tales como decoloración del agua, gusto metálico, olor, turbiedad, biofouling, corrosión y coloración de los accesorios de la colada y de la plomería (Roccaro et al., 2007)

Por otro lado, se conoce que gran parte de las fuentes de abastecimiento del país se ven afectadas por la alta concentración de manganeso. Esta problemática es muy común tanto en agua superficial como en subterránea. La concentración característica oscila entre 0.5 a 1.5 mg/L para el manganeso, con concentraciones extremas de hasta 3 mg/L (Li et al., 2010).

La norma mexicana vigente para el consumo humano limita la concentración del manganeso a 0.15 mg/L en el efluente de una potabilizadora, mientras otras normas (USEPA, Canadá) fijan el manganeso a 0.05 mg/L.

El manganeso afecta, no solamente la calidad de agua, sino provoca también una serie de problemas de operación y mantenimiento en todo el sistema de abastecimiento por formar depósitos en la red de distribución y/o corrosión de las partes metálicas integrantes del sistema. Este elemento, está acompañado de alta alcalinidad y dureza del agua (caso muy común en México), los efectos son más notorios, debido a las fuertes incrustaciones carbónicas (Petkova, 1996).

Generalmente, la remoción de manganeso se logra por oxidación de la forma soluble de manganeso $Mn(II)$ a formas insoluble $Mn(III,IV)$ y separación de los precipitados por sedimentación y/o filtración.

Sin embargo, investigaciones recientes sobre el efecto de remoción del manganeso, por medios no convencionales como lo son las zeolitas naturales, han demostrado tener una alta eficiencia (Nevenka, 2009)

También existen reportes de la utilización de las zeolitas naturales para eliminar una variedad de contaminantes ambientales debido a su selectividad, la capacidad de intercambio iónico y de bajo costo (Elizalde et al., 2001).

Las Zeolitas Naturales (ZN's), son silicoaluminatos que se caracterizan por tener una estructura interna con cavidades y canales, generalmente ocupados por moléculas de agua formando una esfera de hidratación alrededor de cationes intercambiables (tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}), lo que les proporciona propiedades de *adsorción* y en particular de *intercambio iónico*.

Sin embargo, estos materiales zeolíticos no eliminan contaminantes aniónicos u orgánicos y, por lo que si fuera el caso, sería necesario tratar el material zeolítico para cambiar sus características de superficie y de esta forma mejorar la adsorción de este tipo de contaminantes del agua (Macedo-Miranda y Olguín, 2007).

JUSTIFICACIÓN

Como ya se mencionó, existe una lista de 129 contaminantes prioritarios presentes en aguas residuales, elaborada por la Agencia para la Protección Ambiental de los EEUU (EPA, 1978), los cuales tienen una alta toxicidad para la salud humana. En ella se han incluido a los siguientes metales y metaloides: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio y zinc, cuya única vía de eliminación es la remoción.

La *remoción de metales* no es una práctica novedosa, se ha estudiado desde finales de los años cuarenta, pero es en las últimas décadas es cuando ha adquirido más

importancia, al haberse incrementado su presencia en el agua potable, agua de desecho doméstico, efluentes industriales y fuentes acuíferas, y por la implementación de Normas ambientales más estrictas.

Para *separar metales pesados* se han desarrollado técnicas tales como la *precipitación y coagulación química, adsorción e intercambio iónico*. La primera puede utilizarse para remover altas concentraciones de metales, mientras que las otras, por las características de saturación de cada sistema, se aplican para tratamientos más finos. El problema que se presenta cuando se aplica la precipitación química es la disposición de la gran cantidad de lodos que se producen con muy altas concentraciones de metales.

Por lo tanto, las tecnologías basadas en procesos de *intercambio iónico*, son más versátiles, eficientes, con mínimo requerimiento de espacio, en particular, el uso de *zeolitas naturales* o *adsorbentes inorgánicos*, son opciones abiertas para resolver este problema. Por ello, en el presente proyecto de investigación se hizo uso de zeolitas naturales para la remoción de manganeso de soluciones acuosas.

HIPÓTESIS

La incorporación de iones Fe^{3+} y Ag^{1+} a las zeolitas naturales, ayudará a incrementar la capacidad de adsorción de manganeso, con base a su estructura zeolítica y a las propiedades de dichos iones.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Evaluar el proceso de sorción del manganeso por medio de zeolitas naturales modificadas con iones metálicos (Ag y Fe), considerando la estructura zeolítica y las especies metálicas que modifican sus propiedades adsorbentes.

Objetivos específicos:

- Obtener zeolitas naturales en su forma sódica
- Acondicionar con sales de Ag y/o Fe a las zeolitas naturales para obtener zeolitas con plata o hierro en su estructura.

- c) Caracterizar las zeolitas naturales antes y después de los acondicionamientos
- d) Determinar los parámetros cinéticos del proceso de sorción de manganeso por las zeolitas naturales conteniendo en su estructura Ag o Fe
- e) Obtener la capacidad máxima de intercambio iónico de las zeolitas de Ag o Fe para manganeso mediante isotermas de adsorción.

Capítulo 1

Antecedentes

1. ANTECEDENTES

El ambiente se encuentra bajo una gran amenaza debido al alarmante nivel de contaminación ambiental que existe, y que continúa creciendo diariamente debido a la rápida urbanización y la creciente población mundial. Para cubrir las demandas y necesidades de los diferentes productos esenciales que se incrementan constantemente, está ocurriendo una industrialización rápida; la cual, en última instancia produce grandes cantidades de desechos peligrosos y gases tóxicos, además de los productos deseados. Cuando las aguas residuales peligrosas generadas a partir de efluentes industriales o fuentes antropogénicas se liberan en el ambiente sin ningún tratamiento, se produce una grave contaminación del agua (Hasan y Jhung, 2015)

Las actividades humanas para lograr el desarrollo han causado contaminación ambiental en las últimas décadas. La contaminación por metales pesados es un tema de gran importancia social y medioambiental debido a su toxicidad y a su capacidad de causar deterioro en la calidad del agua.

1.1 MANGANESO

El manganeso se puede encontrar en aguas naturales en dos formas, la forma reducida y soluble (Mn^{2+}) y la forma oxidada (MnO_2), pirolusita. Si los iones Mn^{2+} no fueron oxidados, estos iones podrían fácilmente escapar a través de procesos de tratamiento de agua. Una vez en el sistema de distribución, se podrían oxidar gradualmente al dióxido de manganeso insoluble que causaba varios problemas, tales como decoloración del agua, gusto metálico, olor, turbiedad, biofouling, corrosión y coloración de los accesorios de la colada y de la plomería (Roccaro et al., 2007)

El manganeso se utiliza en baterías de celdas secas, vidrio, cerámica, fabricación de fertilizantes, ciertos agentes oxidantes (permanganato potásico ($KMnO_4$)), plaguicidas y fungicidas (Maneb o etilen-bisditiocarbamato de manganeso $C_4H_6N_2S_4.Mn$) y aditivos de gasolina (MMT o methylcyclopentadienylmanganesetricarbonyl por sus siglas en

inglés) (Garcia-Mendieta et al., 2009; Rajic et al., 2009). Los problemas de salud más comunes en los trabajadores expuestos a altos niveles de manganeso implican el sistema nervioso. Estos efectos de salud incluyen cambios conductuales y otros efectos del sistema nervioso, que incluyen movimientos que pueden llegar a ser lentos y torpes.

Cuando esta combinación de síntomas llega a ser suficientemente severa, se refiere como "manganismo" (síndrome irreversible semejante al Parkinson). La inhalación o ingestión de una gran cantidad de manganeso puede causar irritación en los pulmones, lo que podría llevar a una neumonía. Las altas concentraciones de manganeso también pueden causar problemas en el tracto respiratorio y el cerebro. La pérdida de la impulsión del sexo y del daño del esperma también se ha observado en los hombres expuestos a los altos niveles de manganeso (Beh et al., 2010; Inglezakis et al., 2010; Lee et al., 2010).

La presencia de manganeso en sistemas de agua tanto natural como municipal, es un problema de estética, sabor y preocupación por la salud. La Organización Mundial de la salud ha fijado un límite de 0.1 mg/L para Mn (II) en agua potable (WHO 2004). La legislación mexicana ha fijado un límite de 0.15 mg/L para el manganeso (NOM-127-SSA1-1994, 2000).

1.2 ZEOLITAS NATURALES (ZN's)

El término *zeolita* viene del griego *zeo* (bullir) y *lithos* (piedra), que significa *piedra que hierve* o *piedra efervescente*. Las zeolitas fueron reconocidas por primera vez en 1756, con el descubrimiento de la stilbita por el mineralogista sueco Barón Alex Frederick Cronstedt. Las zeolitas son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalino-térreos predominantemente de sodio y calcio (Masters y Maschmeyer 2011; Mumpton, 1999; Clarke, 1980). Desde su descubrimiento, cerca de 40 especies de ZN's han sido detectadas; a pesar de ello, tan solo algunas especies son ampliamente utilizadas por encontrarse en yacimientos a cielo abierto y ser fácilmente comercializables (Jiexiang

y Surent, 1993). Dentro de esas se incluyen: *mordenita*, *clinoptilolita*, *heulandita*, *phillipsita*, *erionita* y *chabazita*. Sin embargo, no fue sino hasta finales de la década de los cincuentas, que el potencial comercial de los depósitos de zeolitas en rocas sedimentarias se conoció. Desde entonces, más de 2000 yacimientos de estos minerales en poco más de 40 países se han reportado, en la actualidad alrededor de 12 países extraen las zeolitas normalmente (Japón, Rusia, Sudáfrica, EEUUAA, Francia, Bulgaria, Hungría, etc.) Uno de estos países es México, que cuenta con grandes yacimientos a cielo abierto en estados como Sonora, Oaxaca, Tamaulipas, Puebla, San Luis Potosí, etc.

1.2.1 Características estructurales y propiedades de las zeolitas

Las zeolitas están formadas por especies químicas como: silicio, aluminio, oxígeno y moléculas de agua, por lo que se les denomina *aluminosilicatos cristalinos hidratados* de los grupos de elementos 1 y 2, en particular sodio, litio, potasio, calcio, magnesio, bario y estroncio. Estructuralmente se basan en redes tridimensionales infinitamente extendidas de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 conectados por la compartición de todos los átomos de oxígeno presentes. La estructura del aluminosilicato es remarcablemente abierta y contiene canales y cavidades interconectadas parcialmente ocupadas con cationes (compensadores de las cargas generadas por los átomos de aluminio) y moléculas de agua, Figura 1.

Algunos cationes son bastante móviles y se pueden intercambiar unos por otros. En muchas zeolitas el agua intracristalina se remueve constantemente y de manera reversible; en otras zeolitas minerales y sintéticas, el catión intercambiado o la deshidratación, produce cambios estructurales. Así mismo, los cationes de aluminio pueden ser sustraídos (desaluminación) o bien, pueden ser sustituidos por iones galio, silicio, germanio o fósforo, teniendo una modificación en la fórmula estructural y en las propiedades.

En la Figura 1, se muestra el esqueleto estructural de las zeolitas naturales que serán objeto de estudio del presente proyecto de investigación.

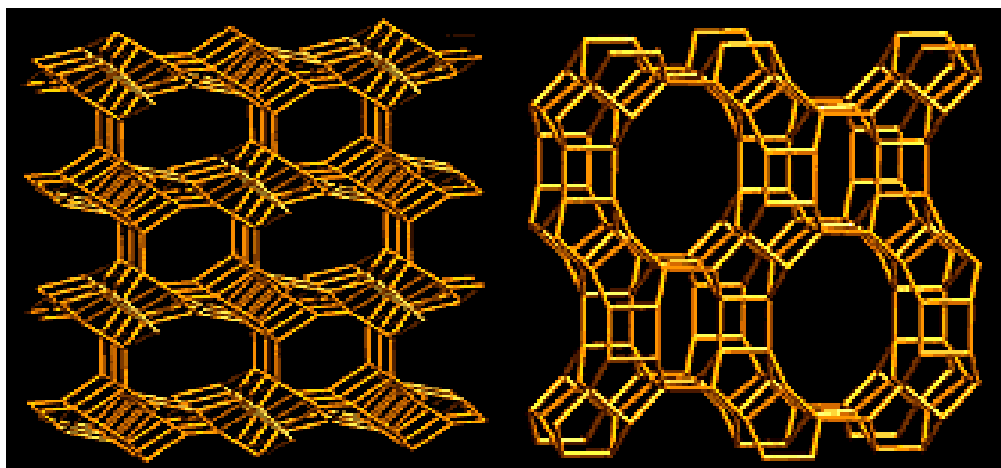


Figura 1. Estructura de la clinoptilolita* y mordenita*

*IZA, Estructura de las zeolitas, Atlas de Zeolitas, <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/StdAtlas.htm>

La estructura proporciona propiedades fisicoquímicas excepcionales debido a un desequilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al, tales como: hidratación-deshidratación reversible, capacidad de intercambio iónico, gran superficie interna, etc., lo anterior permite aplicarles en procesos de adsorción (purificación y separación); intercambio iónico (eliminación de NH_4^+ y metales pesados de aguas residuales), agricultura, alimentación animal, etc., (Mumpton, 1984).

1.2.2 Intercambio Iónico

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.), se ha observado en minerales de silicatos cristalinos como arcillas, feldspatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura, la cual se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca del I.I., que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las

dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El comportamiento del I.I. en las zeolitas, depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en ellas a determinados cationes: naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente-agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita, topología de la red y densidad de la carga de red. La *capacidad de intercambio iónico* (C.I.I.) de una zeolita, es una magnitud que da una medida del total de equivalentes de un catión, que es capaz de retener por intercambio iónico, una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el catión Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1974). Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Clarke, 1980). La Figura 2, muestra la diferenciación entre los procesos de sorción.

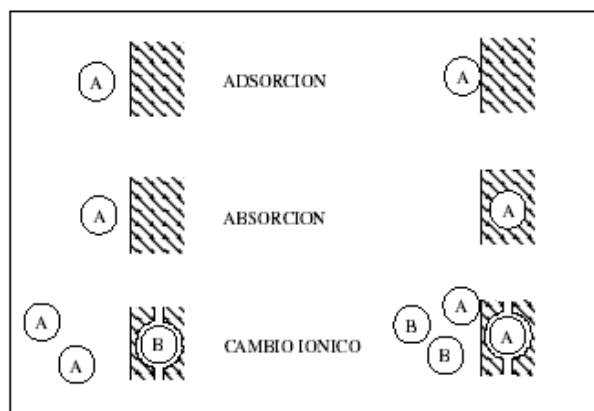


Figura 2. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1993)

1.2.3 Uso de las zeolitas naturales

En los últimos años, el consumo de zeolitas naturales (**ZN's**) ha crecido debido principalmente a la demanda de materiales baratos para usarse como intercambiadores iónicos y adsorbentes. Según Babel y Kurniawan (2003) más de 100 artículos técnicos tratan del uso de los adsorbentes de iones metálicos de bajo costo,

siendo las zeolitas entre los más eficientes. Las zeolitas tienen importantes aplicaciones industriales como desecantes o deshidratantes debido a su gran afinidad por el agua, como tamices moleculares debido a que sus canales y cavidades sólo permiten el paso de moléculas de un determinado tamaño, y como intercambiadores iónicos por sus sitios catiónicos. Varias zeolitas naturales se han usado como intercambiadores iónicos en la remoción de iones amonio (NH_4^+) de aguas residuales, de iones cesio y estroncio de desechos radioactivos y de metales pesados en aguas residuales industriales (Kesraoui-Ouki et al., 1994, Leyva et al., 2001, Leyva et al., 2004). La clinoptilolita es la zeolita que más se ha estudiado como material de intercambio iónico y se usa comercialmente en el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales para disminuir la concentración del nitrógeno amoniacal (Klieve y Semmens 1980). Las **ZN's**, también se emplean en la remoción de metales pesados en efluentes minero metalúrgicos, en el tratamiento de drenaje ácido de mina y de roca, para la adsorción de vapores de mercurio en hornos de copela (vasos de forma de cono truncado, hechos con cenizas de huesos calcinados, donde se ensayan y purifican los minerales de oro y plata), en el tratamiento de suelos contaminados por radiación y de licores radioactivos provenientes de centrales nucleares. Otras áreas de aplicación de las **ZN's** de gran importancia son: complemento en fertilizantes y acondicionadores de suelos, debido a que incrementan la retención del nitrógeno y de la humedad de los suelos; en la fabricación de cementos puzolánicos y concretos, material de carga en la industria del papel; suplemento alimenticio en la dieta animal de aves; el uso de tamices moleculares para la separación del N_2 - O_2 del aire atmosférico y la remoción de gases contaminantes; como catalizadores en la reformación del petróleo, etc.

La propiedad de intercambio iónico de las zeolitas se debe a la presencia de los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en su estructura, por lo que la deficiencia de la carga es compensada por una especie catiónica. Por lo tanto, las zeolitas naturales no modificadas no tienen ninguna capacidad de intercambiar aniones. Las zeolitas modificadas son un adsorbente alternativo para los compuestos orgánicos no ionizables, así como los aniones. Se ha demostrado que la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas

naturales depende del tipo, origen y tratamiento del material de zeolita. Una de las características más importantes proporcionadas por las diferentes especies de zeolitas para la protección del medio ambiente es el número de cationes disponibles para el intercambio iónico (Semmens, 1983). La capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas se puede modificar de acuerdo con el intercambio catiónico utilizado en el tratamiento de intercambio iónico (Loizidou y Townsend, 1987).

El objetivo de este trabajo fue modificar una toba de clinoptilolita de Villa de Reyes (San Luis Potosí) y una toba rica en mordenita de Cruillas (Tamaulipas) para obtener sus formas de sodio, hierro y plata y para determinar el efecto de las especies metálicas (Na^+ , Fe^{3+} , y Ag^+) sobre las propiedades de sorción de los materiales zeolíticos naturales para la eliminación de manganeso (Mn^{2+}) a partir de soluciones acuosas, teniendo en cuenta la cinética y las isothermas de los procesos de sorción. Esta investigación es importante debido a que los iones Ag^+ y Fe^{3+} tienen propiedades bactericidas y estos sistemas podrían ser utilizados simultáneamente para la desinfección de agua y la eliminación de Manganeso (Mn^{2+}) de medios acuosos. En el presente trabajo, sólo se discutirán las propiedades de sorción.

1.3 METAS

Contribuir en el desarrollo científico y tecnológico con bases en investigación fundamental, en el campo de tratamientos de las aguas contaminadas con metales pesados; así como, aportar conocimientos sustentables para investigaciones futuras.

Demostrar las propiedades de remoción de manganeso de soluciones acuosas por las zeolitas naturales mexicanas modificadas con hierro y plata, así como de las no modificadas, para fines de comparación.

Capítulo 2

Metodología
Experimental

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Las zeolitas naturales utilizadas en el presente trabajo, se obtuvieron de tobas procedentes de Villa de Reyes, San Luis Potosí para la clinoptilolita y de Cruillas, Tamaulipas para la mordenita. Los materiales fueron molidos en un mortero de ágata y cribados, se seleccionó la malla 30 (0.59 mm) para llevar a cabo la experimentación.

Los materiales se lavaron con soluciones de HCl para remover impurezas y H₂O₂ para la remoción de residuos orgánicos, posteriormente los materiales se caracterizaran por medio de difracción de rayos-X y fisisorción de N₂.

2.2 TRATAMIENTO DE LAS TOBAS ZEOLÍTICAS

2.2.1 Modificación con Na

Con el objetivo de mejorar el intercambio iónico de los materiales zeolíticos (Díaz-Nava et al. 2005) y obtener clinoptilolita o mordenita modificadas con Fe o Ag con diferentes características, se trataron 300 g del material zeolítico con 600 mL de una solución de NaCl 0.1M en reflujo por 5 h. Durante el tiempo mencionado, el proceso anterior se repitió dos veces separando las fases y agregando nuevamente la solución de NaCl fresca.

Enseguida, las fases se separaron por centrifugación, las fases sólidas fueron lavadas con agua desionizada hasta eliminar el ion Cl⁻, utilizando AgNO₃ como prueba. Las muestras fueron secadas a 80 °C durante 24 h. Las muestras fueron etiquetadas como CLINa y MORNa.

2.2.2 Tratamiento con sales Fe o Ag

Las muestras CLINa y MORNa (100 g) fueron tratadas con 200 mL de una solución de FeCl₃ bajo reflujo por 5 h. El proceso se repitió una vez más cambiando la solución. La fase sólida se separó por centrifugación y fue lavada con agua desionizada hasta eliminar el ion Cl⁻ utilizando como prueba AgNO₃, enseguida se secó a 80 °C durante 24 h. Las muestras fueron etiquetadas como CLIFe y MORFe.

El procedimiento anterior fue repetido con una solución de AgNO_3 0.1M. El material obtenido en este caso, fue lavado con agua desionizada hasta que el exceso de ion Ag^+ fue eliminado, utilizando NaCl como prueba. Los materiales obtenidos fueron etiquetados como CLIAg y MORAg.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.3.1 Difracción de rayos-X

Para confirmar la estructura cristalina y la identidad de los componentes de los materiales zeolíticos, los análisis de difracción de rayos-X (DRX) se llevaron a cabo tanto en las muestras tratadas como no-tratadas. Los patrones de difracción de polvos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de cobre ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Para la identificación de los compuestos presentes en las rocas zeolíticas, se utilizaron patrones de difracción de la base de datos xPert HighScore.

2.3.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos -X y Microscopía electrónica de barrido

Para la observación de las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB) las muestras fueron colocadas directamente en un porta muestra. Las imágenes fueron colectadas a 15 kV utilizando un microscopio FEI Nova 200 Nanolab de doble haz. La composición química fue determinada por medio de un sistema de espectroscopia de dispersión de longitud de onda (EDS por sus siglas en inglés) acoplado a un microscopio electrónico JEOLJSM 5900. Los análisis se llevaron a cabo tres veces para cada material zeolítico sin modificar (CLI y MOR); así como, para las zeolitas modificadas con sodio, hierro y plata (CLINa, MORNa, CLIFe, MORFe, CLIAg, y MORAg, respectivamente).

2.3.3 Adsorción física de nitrógeno

El área específica de las muestras fue determinada empleando el método BET de multipunto y las isothermas de adsorción fueron analizadas a presiones relativas entre 0.001 y 1. La distribución de tamaño y tipo de poro fueron obtenidos en adición a la superficie específica.

Las mediciones fueron obtenidas en un analizador BELSORP MAX utilizando nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C). Antes de ser analizadas, las muestras de zeolitas (10 mg aproximadamente) fueron desgasificadas a 250 °C durante 24 h.

2.3.4 Curva de pH_f vs pH

El valor del punto de carga cero (pH_{pzc}) de cada material se determinó utilizando el método de desviación de pH modificado (Faria et al. 2004; Zaini et al. 2009; Ma et al. 2011; Jiménez-Cedillo et al. 2013)

2.4 SORCIÓN de Mn(II)

2.4.1 Cinética

Para la determinación de la cinética de sorción de manganeso se empleó un sistema en lote ("batch") en las siguientes muestras: CLINa, CLIFe, CLIAg, MORNa, MORFe, y MORAg. Se colocaron 150 mg de cada uno de los materiales mezclados con 15 mL de una solución de MnCl₂·4H₂O de 4mg/L (pH 6) a temperatura ambiente (18°C) para 5, 10, 15, 20, y 30min y 1, 2, 3, 5, y 24h utilizando un equipo Glas-Col. Los experimentos fueron realizados por duplicado.

Los materiales fueron retirados uno a uno y separados por centrifugación a 80 rpm por 5 min empleando una centrifuga BHG 1100. El manganeso fue analizado en fase acuosa por medio de un espectrómetro de absorción atómica GBC 932 Plus, con flama de aire-acetileno y una lámpara de cátodo hueco a 280.1nm. La cantidad de manganeso Mn(II) por gramo de los sorbentes q_e (mg/g) fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$q_e = [(C_o - C_e) \times V] / w \quad \dots\dots\dots(1)$$

donde, C_o y C_e son las concentraciones (mg/L) inicial y al equilibrio de Mn en la solución, respectivamente, V es el volumen de la solución (L) y w es la masa de adsorbente (g).

2.4.2 Isotermas

Los experimentos de la adsorción se llevaron a cabo de la siguiente manera: se pusieron en contacto 150 mg de los materiales modificados con 15 mL de una solución de Mn a

2.5, 5, 7.5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, and 300mg/L a pH=6. Las mezclas fueron agitadas durante 24 h a temperatura ambiente (18 °C). Cada experimento se llevó a cabo por duplicado. Los materiales zeolíticos fueron separados por centrifugación. El manganeso fue medido a una longitud de onda de 280.1nm, utilizando un espectrómetro de absorción atómica GBC 932 Plus.

Capítulo 3

Discusión de
resultados

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN

3.1.1 Composición mineral y cristalinidad

La difracción de rayos-X a través de las tarjetas JCPDS para la clinoptilolita (25-1349) y para la mordenita (29-1257) confirmaron la presencia de estos dos componentes minerales en las rocas zeolíticas de Villa de Reyes (San Luis Potosí, México) y Cruillas (Tamaulipas, México), respectivamente. Los patrones de difracción de las formas sódicas de clinoptilolita y mordenita fueron comparados con los de hierro y plata de ambas zeolitas naturales; se observa que aun cuando las intensidades de las reflexiones varían, la posición de las mismas no lo hacen (Figura 3).

Resultados similares fueron observados para CLI de San Luis Potosí modificada con HDTMA (Torres-Pérez et al., 2007), para la zeolita de Rumania soportada con plata (Orha et al., 2007) y para zeolitas naturales modificadas con hierro y hierro-manganeso (Jiménez-Cedillo et al., 2009). Estos resultados sugieren la presencia de Fe^{3+} y Ag^+ en los sitios de intercambio del ion de la estructura de la zeolita, los cuales son más probablemente M1 y M2 en la clinoptilolita (Concepción-Rosabal et al., 2005) y A, C, D, o E en la mordenita (Sun et al., 2008).

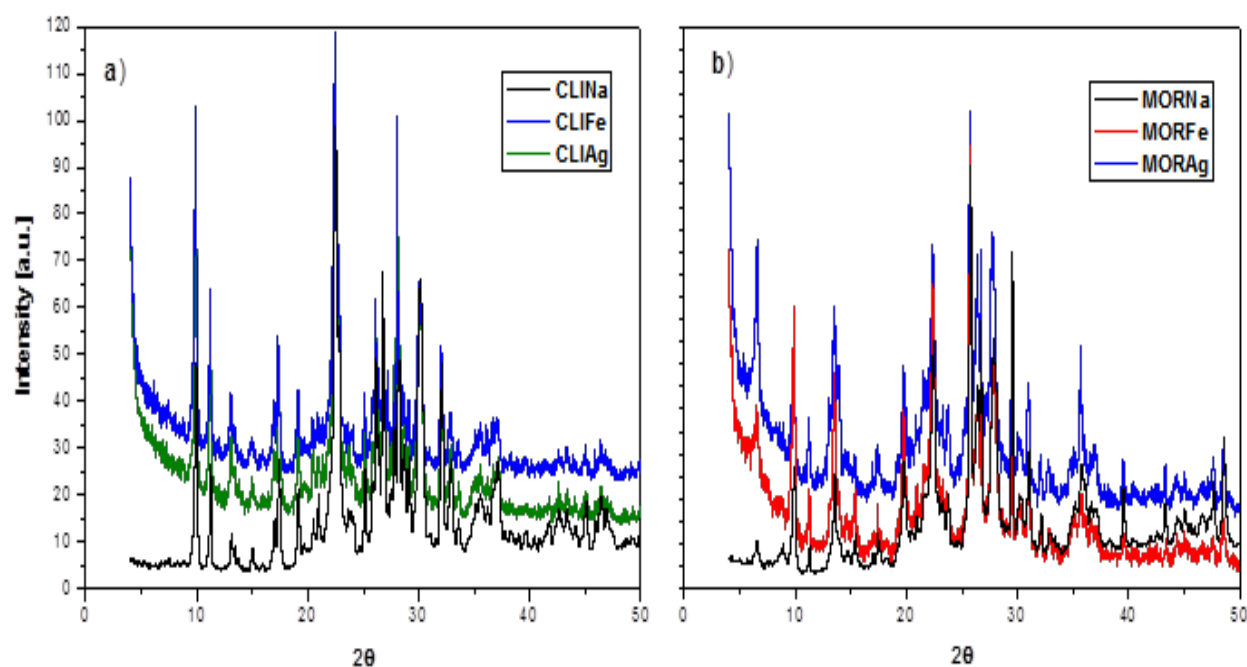


Figura 3. Patrón de difracción de a) CLI y b) MOR en comparación con diferentes materiales modificados

3.1.2 Composición elemental

Los principales componentes de la clinoptilolita (CLI) son O, Mg, Al, Si, K, Ca, y Fe (Tabla 1), y los principales de la mordenita son O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, y Fe. Resulta razonable considerar que Na, Mg, K, y Ca son los cationes que se encuentran fuera de la red, los cuales compensan la deficiencia de carga de la estructura de la zeolita. (Breck 1974; Tsitsishvili et al., 1992). De acuerdo a las concentraciones de Na, K y Ca obtenidas para la CLI mostradas en la Tabla 1, se le considera una zeolita tipo potásica y para la mordenita una zeolita tipo sódica- cálcica. Una composición elemental similar fue obtenida para la clinoptilolita de Chihuahua, México (Jiménez et al., 2009).

Después del tratamiento con la solución de NaCl, la concentración de Na en la muestra CLINa se incrementó de 0 a $0.7 \pm 0.1\%$; sin embargo, no se encontró lo mismo en la MORNa. Un resultado similar fue observado por otros investigadores (Díaz-Nava et al., 2005; Jiménez-Cedillo et al., 2009). En el caso de los materiales zeolíticos tratados con soluciones de FeCl_3 y AgNO_3 las concentraciones de sodio disminuyeron de manera más significativa para CLIFe y CLIAG que para MORFe y MORAg (Tabla 1). Las cantidades de Fe y Ag son similares en ambas zeolitas naturales modificadas (CLIFe $4.3 \pm 0.4 \%$ en

peso y MORFe 4.6 ± 1.1 % en peso; CLIAg 3.9 ± 0.4 % en peso. y MORAg 4.4 ± 0.7 % en peso). Por lo que, los resultados anteriores sugieren que los iones Na^+ juegan un rol importante en el proceso de acondicionamiento de los materiales zeolíticos con sales de hierro y plata, debido al mecanismo de intercambio iónico. También, lo anterior indica que los materiales zeolíticos son más selectivos para el hierro que para la plata, tomando en cuenta los meq intercambiados para sendas especies iónicas (2.38 meq Fe(III)/g y 0.38 meq Ag(I)/g). Es importante señalar que las soluciones de FeCl_3 estuvieron en el intervalo de pH de 2 a 3.

Por ello, es razonable considerar también, que el ion H^+ podría competir por los sitios de intercambio iónico en la red cristalina de la zeolita (Olguín et al., 1999).

Tabla 1. Composición elemental de los materiales zeolíticos sin modificar y modificados

Elmt.	Composición (% en peso)							
	CLI	CLINa	CLIFe	CLIAg	MOR	MORNa	MORFe	MORAg
O	52.7 ± 1.2	52.9 ± 0.1	42.9 ± 9.7	56.7 ± 1.4	56.5 ± 2	55.6 ± 0.6	56.7 ± 1.2	55.8 ± 0.2
Na	ND	0.7 ± 0.1	ND	ND	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.7 ± 0.06
Mg	0.3 ± 0.01	0.3 ± 0.01	ND	ND	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.03	0.84 ± 0.1	1 ± 0.4
Al	3.8 ± 0.05	3.2 ± 0.3	6.4 ± 0.2	5.5 ± 0.2	4.2 ± 0.3	3.6 ± 0.2	4.9 ± 0.1	5 ± 0.1
Si	17.1 ± 0.6	14.6 ± 2.9	38 ± 4.9	25.1 ± 1.2	21.8 ± 1.3	25.2 ± 1.3	26.3 ± 2.5	30.5 ± 0.9
K	2.1 ± 0.2	1.5 ± 0.06	6.4 ± 3.4	2.7 ± 0.08	0.3 ± 0.02	0.3 ± 0.06	0.39	0.6 ± 0.1
Ca	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	2.3 ± 1.5	0.8 ± 0.06	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.01	1.4 ± 0.04	1.5 ± 0.2
Ag	ND	ND	ND	3.9 ± 0.4	ND	ND	ND	4.4 ± 0.7
Fe	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.04	4.3 ± 0.4	0.6 ± 0.1	1.2 ± 0.8	0.5 ± 0.02	4.6 ± 1.1	1 ± 0.4

ND = no detectado

El. % en peso es el promedio de tres mediciones

3.1.3 Morfología

En las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) de la muestra CLI se observan morfologías típicas de la clinoptilolita que se producen como placas euhedrales (bien formado) y listones (Figura 4 (a)). La mayoría de los cristales despliegan características de simetría monoclinica y muchos con forma de

ataúd (Mumpton y Clayton 1976). No se observaron cambios en la morfología de los cristales de CLI después de haber sido tratados con soluciones de NaCl, AgCl o FeCl_3 . La mordenita también es un componente de la toba de la CLI. La morfología de la mordenita (MOR), muestra simetría ortorrómbica (Figura 4 (b)). Después de los diferentes tratamientos no se observaron cambios en la morfología de los materiales.

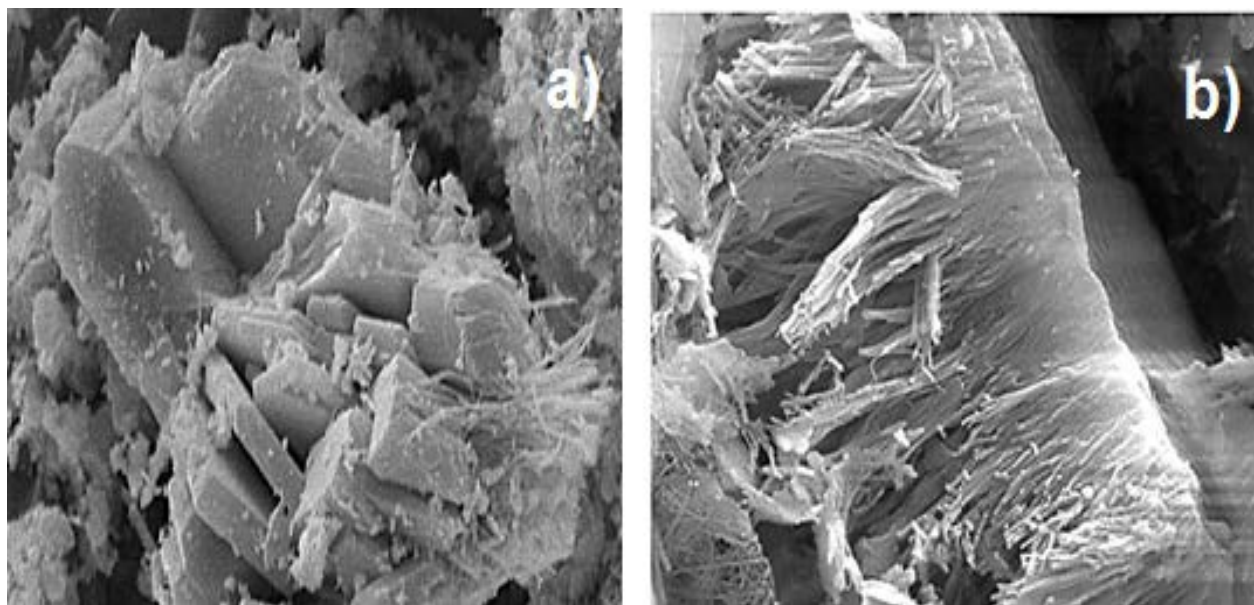


Figura 4. Imágenes SEM de: a) toba rica en clinoptilolita de San Luis Potosí y b) toba rica en mordenita de Tamaulipas, México.

3.1.4 Características de textura

La superficie específica de la CLI es 3.9 veces más pequeña que la de MOR, lo cual puede deberse a la composición de cada roca zeolítica y a las características estructurales de cada zeolita. Una vez que se trataron los materiales zeolíticos con la solución de NaCl para obtener CLINa y MORNa, el área específica varió con respecto a las muestras sin tratamiento (Tabla 2). Esta variación fue más notoria para MORNa que para CLINa. El área específica fue 2.3 veces mayor para MOR que para MORNa.

Para las muestras CLIFe y CLIAg el área específica se incrementó 1.52 y 1.15 veces con respecto a la muestra CLINa. Cuando la MORNa fue modificada con Fe y Ag, se observó un ligero incremento del área específica de 1.1 veces en MORFe y una disminución de 1.19 veces para MORAg en relación con la MORNa. En trabajos previos, ha sido reportado que el área específica incrementa en materiales zeolíticos modificados con hierro debido a: (a) a las formaciones de Fe no-cristalino localizadas en posiciones catiónicas de los canales de la zeolita, b) a los complejos de Fe binuclear y oligonuclear en posiciones fuera de la red y (c) a óxidos de hierro tipo FeO_x amorfo localizado en la superficie del cristal de zeolita (Pérez-Ramírez et al., 2002; Doula, 2009).

Para la muestra CLI modificada con Fe y Ag, el volumen de la monocapa y el total del volumen de poro son mayores que para la CLINa (Tabla 2). En el caso de la MOR modificada con Fe, el volumen de la monocapa y el total del volumen de poro son mayores que para MORNa, pero estos parámetros son menores para MORAg que aquéllos encontrados para MORNa (Tabla 2). Aquí, es importante mencionar que CLIFe y MORFe, al igual que CLIAg y MORAg, tienen áreas específicas similares (38.3 y $41\text{m}^2/\text{g}$; 29 y $30.9\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente). Estos resultados confirman que Fe^{3+} y Ag^+ en la zeolita natural modificaron los parámetros texturales de estos materiales con respecto a sus formas sódicas. Resultados similares fueron encontrados para una clinoptilolita modificada con Fe del norte de Grecia (Doula, 2009). Por lo tanto, era de esperarse que las características texturales de CLIFe, CLIAg, MORFe y MORAg desempeñen un papel en la adsorción del Mn (II) de medios acuosos.

Tabla 2. Propiedades texturales de tobas zeolítica de Clinoptilolita y Mordenita sin-modificación y modificadas

Muestra	Área específica (BET) (m ² /g)	Volumen de la monocapa Vm (cm ³ /g)	Volumen total de poro Vp (cm ³ /g)
CLI	21.65	4.9751	0.1286
CLINa	25.21	5.7923	0.1542
CLIFe	38.39	8.821	0.1839
CLIAg	29.08	6.6801	0.1774
MOR	85.10	19.533	0.1231
MORNa	36.87	8.4713	0.1033
MORFe	41.04	9.4281	0.1046
MORAg	30.91	7.1021	0.0828

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, las encontradas para las tobas zeolíticas de clinoptilolita y mordenita fueron clasificadas como del tipo IV (Figura 5), las cuales son características por su lazo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar que toma su lugar en los mesoporos y el límite de adsorción en un intervalo de presión parcial (p/p_0) elevada. (Sing, 1982).

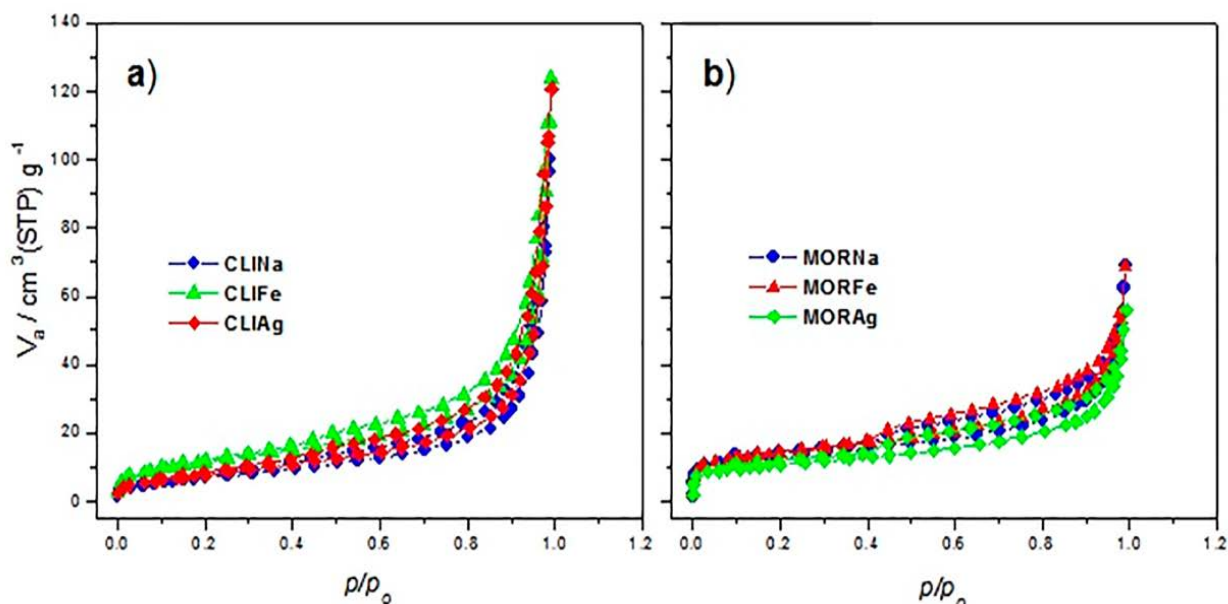
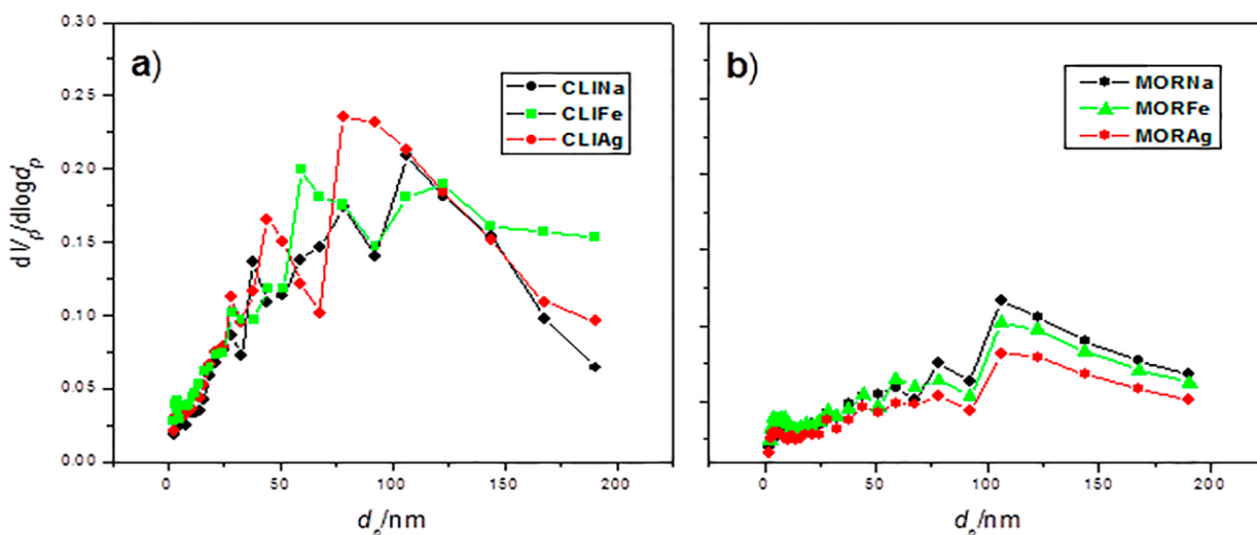


Figura 5. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para a) toba rica en clinoptilolita modificada y b) toba rica en mordenita modificada

La parte inicial de la isoterma Tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente a una isoterma Tipo II obtenida con la adsorptividad dada en la misma superficie específica del adsorbente en una forma no porosa. Las isothermas Tipo IV son mostradas por muchos adsorbentes mesoporosos (Wang et al., 2004).

El tipo de lazo de histéresis encontrado en este trabajo fue el H3. Este lazo, el cual no exhibe ninguna adsorción limitante a elevada p/p_0 , es característico de agregados de partículas que forman poros con tamaños y formas no uniformes. La anchura de la histéresis entre la rama de adsorción-desorción es pequeña en todas las formas modificadas de tobas ricas en clinoptilolita, indicando que los materiales exhiben una porosidad homogénea, que es característica de zeolitas (Leofanti et al., 1998). En las tobas ricas en mordenita modificadas, la anchura de la histéresis entre el rama de la adsorción-desorción a presiones relativas intermedias cae precipitadamente, indicando un dominio desordenado que puede resultar del colapso de las estructuras, por lo tanto las formas modificadas de mordenita exhiben porosidad heterogénea.



**Figura 6. Distribución de tamaño de poro de materiales zeolíticos
(a) CLI y (b) MOR.**

Las tobas ricas en clinoptilolita y mordenita modificadas presentan un tamaño de poro entre 25 y 150 nm y la distribución es dependiente del ión utilizado, el cual modificó la red estructural de la zeolita (Na^+ , Fe^{3+} o Ag^+).

Es importante mencionar que el diámetro del poro depende de las características estructurales de cada material zeolítico, como se esperaba (CLI y MOR), Figura 6.

3.1.5 Valor de pH en el punto de carga cero

Un indicador importante de la carga neta de la superficie de cada material sorbente es el valor de pH en el punto de carga cero: pH_{pzc} . La interacción de las especies catiónicas y aniónicas en solución con la superficie de los materiales zeolíticos, depende de su valor.

En este trabajo se encontró que los materiales denominados como CLI presentan valores más bajos de pH_{pzc} que las MOR, independientemente del catión utilizado (Fe^{3+} o Ag^+) (Figura 7).

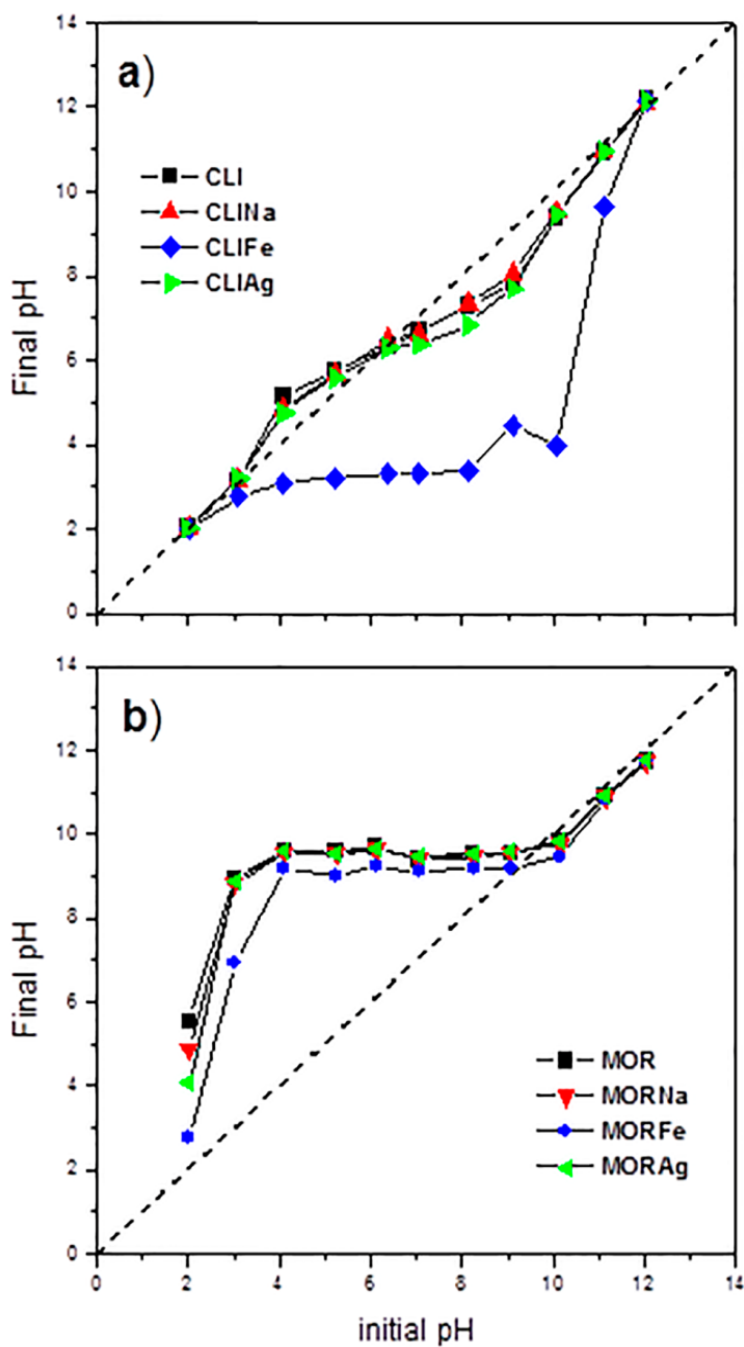


Figura 7. Punto de carga cero (pH_{pzc}) para tobas ricas en a) clinoptilolita (CLI) y b) mordenita (MOR)

El pH en el punto de carga cero pH_{pzc} es el pH al cual la curva cruza la línea recta que corresponde a los puntos $pH_{Initial} = pH_{Final}$ (Lopez-Ramon et al., 1999), como se mencionó en la sección experimental correspondiente. Las tobas ricas en clinoptilolita (CLI, CLINa, CLIFe, y CLIaAg) presentan una superficie ácida; mientras que, las tobas ricas en mordenita (MOR, MORNa, MORFe, MORaAg) presentan una superficie de carácter básico. Las muestras CLIFe, CLIaAg, MORFe, y MORaAg tienen un pH_{pzc} de 2.1, 6.0, 9.24, y 9.68, respectivamente.

Cuando el pH es menor que estos valores el material tiene sitios con cargas positivas y adsorbe aniones; cuando el pH es mayor, la superficie tiene sitios cargados negativamente y adsorbe predominantemente cationes.

Este punto es una consideración importante en el proceso de descontaminación de agua.

3.2 SORCIÓN de Mn(II)

3.2.1 Cinética

En los experimentos se encontró que el Mn(II) fue sorbido por todos los materiales zeolíticos durante los primeros minutos del tiempo de contacto hasta que el equilibrio fue alcanzado a 60, 20, y 15 minutos para CLINa, CLIFe, y CLIaAg, respectivamente. En el caso de la MORNa, el equilibrio se alcanzó a los 20 min, mientras que para MORFe y MORaAg, fue alcanzado a los 30 min (Figura 8). Es importante señalar que el catión que modifica al material zeolítico (Na^+ , Fe^{3+} o Ag^+) influye sobre el tiempo para que el Mn(II) alcance la sorción de equilibrio (t_e), por lo que tiene el siguiente orden:

$$t_{eMnCLINa} > t_{eMnMORFe} = t_{eMnMORaAg} > t_{eMnCLIFe} = t_{eMnMORNa} > t_{eMnCLIaAg}$$

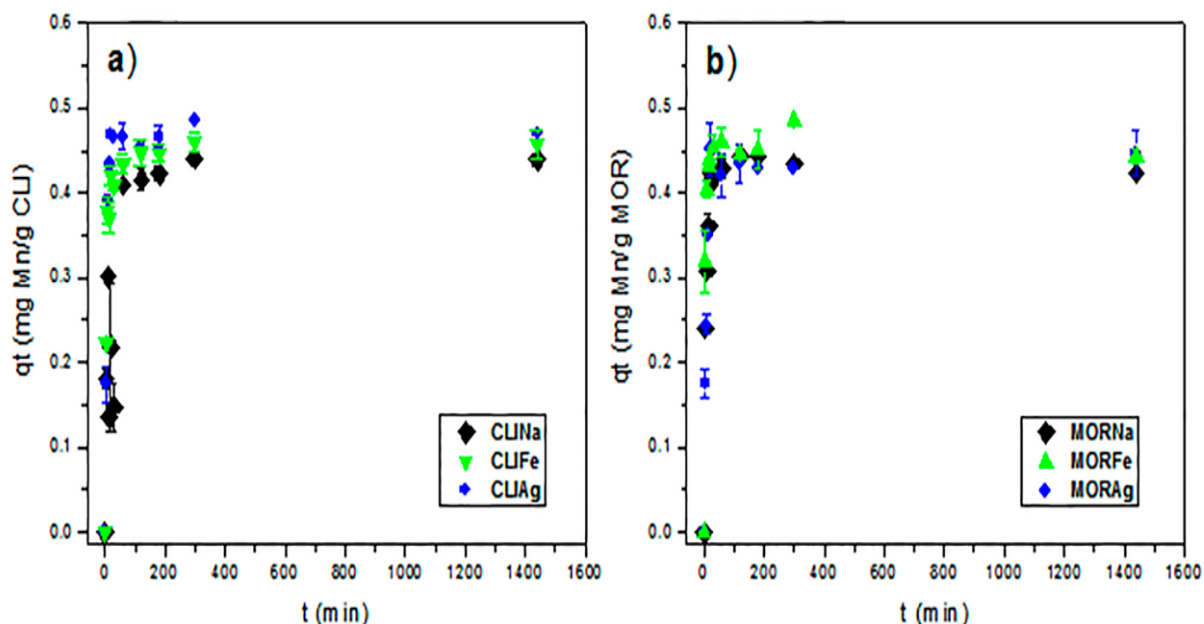


Figura 8. Sorción de manganeso por: a) clinoptilolita y b) mordenita sin modificar y modificadas, como una función del tiempo

La cantidad de Mn(II) sorbido por los materiales zeolíticos fue de aproximadamente 0.45 mg/g (Figura 8). En todos los casos, se observó una sorción inicialmente rápida de Mn(II), la cual puede ser atribuida a un gradiente de concentración mayor y a más sitios de adsorción disponibles. En la segunda etapa, la sorción fue más lenta una vez que se alcanzó el equilibrio. Este comportamiento es similar al reportado para la sorción de Mn^{2+} por medio de cáscara de tomate verde (García-Mendieta et al., 2012), carbón (Pereira et al., 2013), tobas ricas en zeolita provenientes de Serbia (Rajic et al., 2009), bagazo de caña de azúcar y carbón activado (Esfandiar et al., 2014), y la biomasa de algas verde de *Ulva sp* (Vijayaraghavan y Joshi, 2014).

Los datos experimentales (Figura 8) se ajustaron a diferentes modelos cinéticos para obtener los parámetros que describen los procesos de sorción del Mn (II), aplicando un análisis de regresión no lineal con el programa ORIGIN 8,0 para Windows.

3.2.1.1 Modelo cinético de Pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren se expresa generalmente de la siguiente forma:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-K_L t)), \dots\dots\dots(2)$$

donde: q_t (mg/g) es la cantidad de Mn(II) sorbido al tiempo t , q_e (mg/g) es la cantidad de Mn(II) sorbida en el equilibrio y K_L (min^{-1}) es la constante de velocidad de Lagergren.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros del modelo de pseudo-primer orden, que corresponden a la sorción de Mn(II) por los materiales zeolíticos modificados. La cantidad de Mn(II) sorbido en el equilibrio (q_e) fue similar en todos los casos. Independientemente de las características de las redes cristalinas de los materiales (clinoptilolita o mordenita) o de los cationes (Na^+ , Fe^{3+} o Ag^+) utilizados para modificar a los materiales zeolíticos.

Sin embargo, la constante de velocidad de Lagergren (k_L), varía como se muestra a continuación:

$$k_{LMnMORFe} > k_{LMnCLFe} > k_{LMnCLIAg} = k_{LMnMORNa} > k_{LMnMORAg} > k_{LMnCLINa}$$

Se observa claramente que la constante de velocidad de Lagergren depende de la naturaleza de los materiales zeolíticos así como, de la naturaleza química de las especies metálicas que ocupan los sitios de intercambio iónico en las zeolitas naturales.

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos de la adsorción de Mn(II) por los materiales zeolíticos modificados

Muestra	q_e , exp. mg/g	Pseudo-primer-orden			Pseudo-segundo-orden		
		q_e mg/g	K_L min^{-1}	r^2	q_e mg/g	k_2 g/mg min	r^2
CLINa	0.44	0.43	0.037	0.86	0.45	0.13	0.88

CLIFe	0.46	0.44	0.15	0.99	0.47	0.57	0.99
CLIAg	0.47	0.47	0.14	0.99	0.50	0.49	0.96
MORNa	0.42	0.43	0.14	0.99	0.45	0.58	0.99
MORFe	0.44	0.45	0.23	0.99	0.47	1.13	0.99
MORAg	0.45	0.44	0.11	0.98	0.46	0.39	0.96

q_e exp. Es la cantidad de Mn(II) adsorbido por los materiales zeolíticos como resultado del experimento.

3.2.1.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden desarrollado por Ho y McKay (1999) está basado en experimentación de la sorción en fase sólida. En general ha sido aplicado a sistemas heterogéneos, donde el mecanismo de sorción es atribuido a la sorción química.

La ecuación de pseudo-segundo orden se expresa generalmente como:

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e), \quad (3)$$

donde: k_2 (g/mg min) es la constante de velocidad de la reacción de pseudo-segundo orden, q_t (mg/g) es la cantidad de Mn(II) sorbido al tiempo t y q_e (mg/g) es la cantidad de Mn(II) sorbido en el equilibrio. El modelo de pseudo-segundo orden asume que la quimisorción es la etapa limitante de velocidad, la cual involucra a las fuerzas de valencia a partir de la compartición o intercambio de electrones entre el sorbente y el sorbato. Aunque los datos experimentales pueden ser ajustados a un modelo cinético de pseudo-primero orden, los datos también pueden ajustarse al modelo cinético de pseudo-segundo orden (Tabla 3), basado en la determinación de coeficientes de determinación (r^2). Cabe señalar que debido a las características de las zeolitas naturales, las cuales fueron consideradas como sistemas heterogéneos, el último modelo proporciona una mejor descripción del comportamiento cinético de la sorción de Mn(II) en estos materiales. Los valores de q_e fueron aproximadamente los mismos en todos los materiales zeolíticos.

Este resultado fue similar a cuando se aplicó el modelo cinético de pseudo-primer orden (Tabla 3). El parámetro k_2 de los materiales, el cual corresponde a la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden, se encuentra en el siguiente orden:

$$k_{2MnMORFe} > k_{2MnMORNa} > k_{2MnCLIFe} > k_{2MnCLIAg} > k_{2MnMORAg} > k_{2MnCLINa}$$

Estos resultados confirman que la constante de velocidad de pseudo-segundo orden depende de las características estructurales de los materiales zeolíticos y de los cationes a ser intercambiados por Mn^{2+} en medio acuoso.

En otras investigaciones también se ha reportado que la cinética de sorción de Mn (II) por medio de biomasa del alga *Ulva* sp (Vijayaraghavan et al., 2014), la biomasa PONP (Pleurotusostreatusnanoparticles) (Ma et al., 2013), zeolita chilena (Ch-zeolita) activada (Taffarel y Rubio, 2009), y tobas mexicanas ricas en clinoptilolita (García-Mendieta et al., 2009 y 2012) está bien descrita por el modelo de pseudo-segundo orden, el cual considera que la quimisorción es la etapa que controla la velocidad.

3.2.2 Isotermas

La Figura 9 representa las isotermas de sorción para Mn(II) utilizando CLINa, CLIFe, CLIAg, MORNa, MORFe, y MORAg. La sorción máxima de Mn(II) por medio de las tobas de clinoptilolita modificada difiere dependiendo de los cationes en la estructura de la zeolita, como resultado se encontró que es de 5.49, 7.24 y 14.02 mg/g para CLINa, CLIFe, and CLIAg, respectivamente. Para la MORNa, MORFe y MORAg, las sorciones de Mn(II) máximas fueron de 9.0, 7.0 y 10 mg/g, respectivamente.

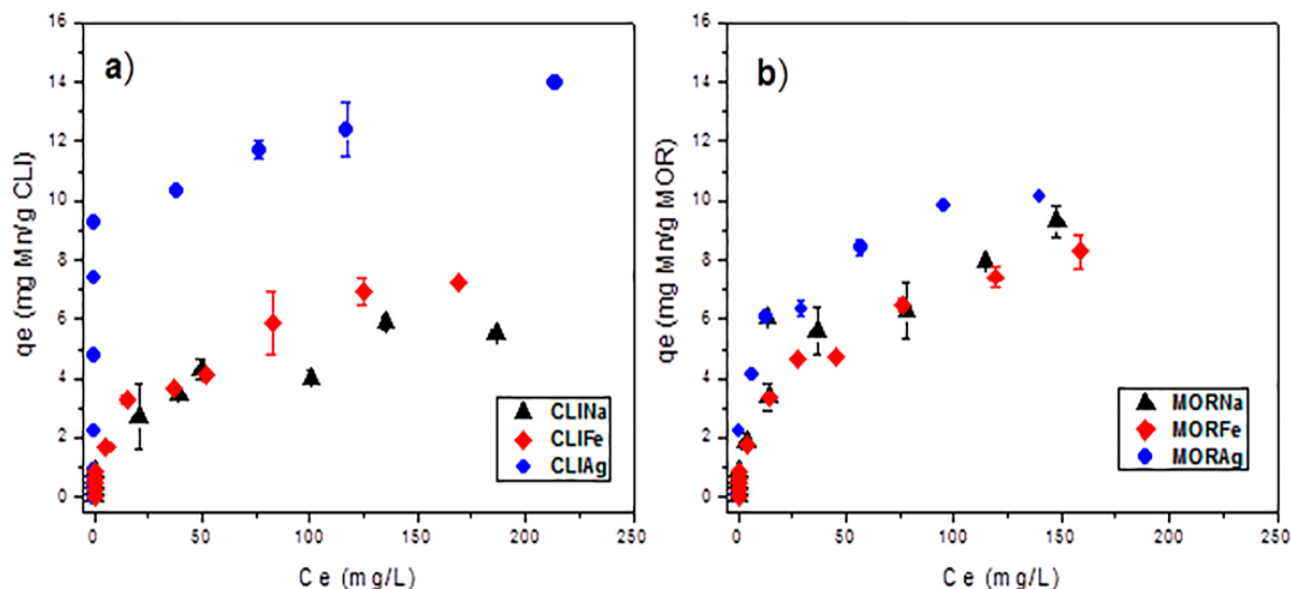


Figura 9. Isotermas de sorción de Mn(II) de (a) clinoptilolita y (b) mordenita sin modificar y modificadas.

El propósito de las isotermas de adsorción es el de relacionar la concentración del adsorbato en el *bulk* con la cantidad adsorbida en la interfaz. Las isotermas de Langmuir y Freundlich se utilizan más comúnmente para describir el comportamiento de la sorción y por esta razón, fueron consideradas en el presente trabajo.

3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir asume que la sorción de la monocapa ocurre en una superficie homogénea sin interacción entre las moléculas sorbidas.

Lo anterior se describe de la siguiente manera:

$$q_e = Q_o K_L C_e / 1 + K_L C_e, \dots\dots\dots(4)$$

donde: q_e es la sorción del sorbato en el sorbente (mg/g), C_e es la concentración del sorbato (mg/L), Q_o es la capacidad máxima del sorbente (mg/g) y K_L es un parámetro que está relacionado con la energía de sorción (L/mg).

El modelo de Langmuir fue utilizado para evaluar la energía de interacción y la capacidad máxima de cada material zeolítico para la sorción de Mn(II). Los valores de

Q_o obtenidos teóricamente, calculados mediante el modelo de Langmuir muestran que CLIAg y MORAg sorben la mayor cantidad de Mn(II) de las soluciones acuosas, éstas seguidas por las muestras MORFe y CLIFe (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros obtenidos de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la sorción de Mn(II) por las tobas ricas en clinoptilolita y mordenita.

Muestra	Langmuir		r^2	Freundlich		
	Q_o	K_L		K_F	$1/n$	r^2
	mg/g	L/mg		(mg/g)(L/mg) ^{1/n}		
CLINa	6.37	0.034	0.97	1.14	0.3095	0.97
CLIFe	8.66	0.026	0.98	0.95	0.4016	0.99
CLIAg	14.74	0.056	0.71	5.41	0.1798	0.71
MORNa	8.89	0.069	0.96	1.75	0.3236	0.97
MORFe	9.22	0.035	0.99	1.12	0.3984	0.99
MORAg	10.53	0.087	0.98	1.85	0.3610	0.97

Estos resultados sugieren que los materiales zeolíticos modificados con plata (Ag) son más selectivos para Mn(II) que los modificados con hierro (Fe), y a su vez éstos últimos son selectivos en comparación aquellos modificados con sodio (Na). El parámetro K_L es mayor para el Mn(II) sorbido por la muestra MORAg que por la CLIAg, lo cual indica que la energía de adsorción podrá jugar un rol importante en el proceso de desorción al regenerar los materiales zeolíticos.

Por lo tanto, las propiedades texturales de CLIAgMORAg (Tabla 2), las especies químicas de manganeso en solución y el pH_{pzc} (Figura 7) son factores importantes en el proceso de sorción.

3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es ampliamente utilizada para describir la sorción sobre de una superficie con una distribución de energía heterogénea. La isoterma es descrita como se muestra a continuación:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(5)$$

donde: q_e (mg/g) y C_e (mg/L) son las concentraciones en las fases del sorbato en el sólido y en el líquido, respectivamente. K_F es la constante de equilibrio que describe la capacidad de sorción (mg/g) (L/ mg)^{1/n}, donde n es la constante de afinidad que describe la intensidad de sorción (1/n).

A partir del modelo de Freundlich, la muestra CLIAg tiene el valor mayor de K_F el cual fue 2.9 veces mayor que el de la muestra MORAg. El valor de 1/n fue < 1 en todos los casos para la sorción de Mn(II) en los materiales zeolíticos modificados, indicando una sorción favorable a bajas concentraciones (Tabla 4).

En general, los datos experimentales obtenidos a partir de las isotermas de sorción del Mn(II) por los materiales zeolíticos se ajustaron bien por ambos modelos Langmuir y Freundlich con base en la determinación de los coeficientes (r^2) (Tabla 4). Sin embargo, la ecuación de Langmuir considera que la superficie es homogénea y contiene una sola capa de sorbato. Los materiales naturales utilizados en este trabajo son sorbentes heterogéneos debido a su composición. Por lo tanto el modelo de Freundlich es el más apropiado para describir el proceso por medio del cual el Mn(II) es adsorbido por las tobas ricas en zeolitas.

Para fines de comparación, las capacidades máximas de diversos materiales zeolíticos para la sorción del Mn²⁺ se presentan en la Tabla 5 junto con los resultados obtenidos en este trabajo. Los materiales zeolíticos utilizados en este trabajo han mostrado capacidades de sorción similares en comparación a las tobas ricas en zeolita de VranjskaBanja (Serbia) (Rajic et al., 2009).

Tabla 5. Capacidad de sorción máxima de materiales zeolíticos para Mn(II)

Materiales Zeolíticos	Mn(II)	
	Capacidad de sorción máxima,	Referencia, año
	Q _o (mg/g)	
Sistema Clinoptilolita-óxido de hierro,	27.1	Rajic et al.,2009
Ch-zeolita modificada con:		Vijayaraghavan, and Joshi, 2014
NaCl	21.1	
NaOH	20.8	
Na ₂ CO ₃	19.7	
NH ₄ Cl	18.4	
Toba rica en zeolita del yacimiento de VranjskaBanja (Serbia)	10.0	Concepción-Rosabal, et al.,2005
Toba rica en zeolita Mexicana Clinoptilolita-	6.3	Breck D. W., 1974
Zeolita recubierta de óxido de Manganeseo	30.8	Zaini et al.,2009
Toba rica en Clinoptilolita-sodio (CLINa)	6.3	Trabajo presente
Toba rica en Clinoptilolita-hierro (CLIFe)	8.6	Trabajo presente
Toba rica en Clinoptilolita-plata (CLIAg)	14.7	Trabajo presente
Toba rica en Mordenita-sodio (MORNa)	8.8	Trabajo presente
Toba rica en Mordenita-hierro (MORFe)	9.2	Trabajo presente
Toba rica en Mordenita-plata (MORAg)	10.5	Trabajo presente

3.3 CONCLUSIONES

La clinoptilolita es el componente mayoritario de la toba rica en zeolita del yacimiento de Villa de Reyes (San Luis Potosí, México), y la mordenita es el componente principal en el yacimiento de Cruillas (Tamaulipas, México).

El tratamiento de las tobas ricas en zeolita con soluciones de cloruro de sodio, cloruro férrico y cloruro de plata, no modificaron la morfología ni la estructura de los materiales zeolíticos. El contenido en plata y hierro es similar en ambas tobas ricas en zeolita.

Las características texturales de los materiales zeolíticos naturales cambian con las especies metálicas que compensan la carga en la red cristalina de las zeolitas. El valor del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}) varía con respecto a las características de los materiales zeolíticos. La toba rica en clinoptilolita modificada con Na, Fe y Ag tiene una superficie ácida y la toba zeolítica rica en mordenita modificada con las mismas especies metálicas, tiene una superficie básica.

La composición catiónica de las tobas ricas en zeolita, indica que el intercambio iónico podría ser el principal mecanismo responsable de la remoción de Mn^{2+} de las soluciones acuosas, por estos materiales.

El tiempo para alcanzar el equilibrio de sorción para el Mn(II) por los materiales zeolíticos, depende de la naturaleza de la zeolita y de los iones que modificaron sus redes estructurales.

El modelo de pseudo-segundo orden describe el comportamiento cinético y el modelo de Freundlich describe la isoterma para el proceso de sorción del Mn(II).

Los materiales zeolíticos con plata, tanto las tobas ricas en clinoptilolita como las tobas ricas en mordenita, se podrían utilizar para la remoción de manganeso de soluciones acuosas, independientemente de sus características estructurales.

REFERENCIAS

- Breck D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York.
- Casas Méndez F. **2017** *Aplicación de tratamientos físicos y de oxidación química a la eliminación de contaminantes emergentes en diferentes matrices acuosas*. Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, España.
- Clarke C., **1980**, *Zeolites: Take off for the Tuff Guys*, Industrial Minerals, 21-32.
- Concepción-Rosabal B., Rodríguez-Fuentes G., Bogdanchikova N., Bosch P., Avalos M. and Lara V. H., **2005**, *Comparative study of natural and synthetic Clinoptilolite containing silver in different states*, Microporous and Mesoporous Materials, 86, 249-255.
- Díaz-Nava M. C., Olguín M., Solache-Ríos M., Alarcón-Herrera M. T. and Aguilar Elguezabal A. **2005**, *Characterization and improvement of ion exchange capacities of Mexican clinoptilolite-rich tuffs*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 51, 231-240.
- Elizalde-González, Mattusch M. P., Einicke J., Wennrich W. D., R., **2001**. *Sorption on natural solids for arsenic removal*, Chem. Eng. J., 81, 187-195.
- Esfandiar N., Nasernejad B., and Ebadi T., **2014**, *Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM)*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5), 3726-3736.
- Faria P. C., Orfão J. J., and Pereira M. F., **2004**, *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries*, Water Research 38 (8), 2043-2052.
- García-Mendieta A., Solache-Ríos M., and Olguín M. T., **2009**, *Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron*, Microporous and Mesoporous Materials, 118, 489-495.

- García-Mendieta A., Olguín M. T., and Solache-Ríos M., **2012**, *Biosorption properties of green tomato husk (Physalis philadelphica Lam) for iron, manganese and iron-manganese from aqueous systems*, Desalination 284, 167-174.
- Hasan Z., Jhung S. H., **2015**, *Review Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions*, Journal of Hazardous Materials, 283, 329-339
- Ho Y. S., y McKay G., **1999**, *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochemistry 34, 451-465.
- Jiménez Cedillo M. J., Olguín M. T. and Fall C., **2009**, *Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron-manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs*, Journal of Hazardous Materials, 163, 939-945.
- Jiménez-Cedillo M. J., Olguín M. T., Fall C. and Colin-Cruz A., **2013**, *As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from Petroselinum crispum (parsley)*, Journal Environmental Management, 117, 242-252
- Jiménez Cisneros Blanca Elena, **2000**, *La contaminación ambiental en México: causa, efectos y tecnología apropiada*, Ed. Limusa, 20-40, ISBN 968-18-6042-X.
- Keith L. H. and Telliard W. A., **1979**, *ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view*. Environ. Sci. Technol., 13 (4), 416-423
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. R., and Perry R., **1994**, *Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals effluents*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 59, 121-126.
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B., **1998**, *Surface area and pore texture of catalysts*, Catalysis Today 41, 207-219.
- Leyva R. R., Sánchez C. M. A., Hernández S. M. V., and Guerrero C. R. M., **2001**, *Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales*, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 17, 129-136.

- Li, Z.; Imaizumi, S., Katsumi, T, Inui T., Tang X., Tang Q., **2010**, *Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf*, Journal of Hazardous Materials, 177, 1-3, 501-507
- Loizidou M., and Townsend R. P., **1987**, *Ion-exchange properties of natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: Part 2, lead-sodium and lead-ammonium equilibria*, Zeolites 7, 153-159.
- Lopez-Ramon V. M., Stoeckli F., C. Moreno-Castilla and F. Carrasco-Marin, **1999**, *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*, Carbon 37, 1215-1221
- Ma L., Peng Y., Wu B., Lei D., and Xu H., **2013**, *Pleurotus ostreatus nanoparticles as a new nano-biosorbent for removal of Mn(II) from aqueous solution*, Chemical Engineering Journal 225, 59-67.
- Ma W., Zhao N., Yang G., Tian L. and Wang R. **2011**, *Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound*, Desalination 268, 20-26.
- Macedo-Miranda M. G., Olguín M. T., **2007**, *Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 59, 131-142.
- Masters A. F. and Maschmeyer T. **2011**, *Review Zeolites – From curiosity to cornerstone*, Microporous and Mesoporous Materials 142, 423–438
- Mumpton F. A. **1999**, *La rocamagica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96, 3463–3470, Colloquium Paper.
- Mumpton F. A. and Clayton O. W., **1976**, *Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy*, Clay and Clay Minerals 24, 1-23.
- NOM-127-SSA1-1994. **2000**, *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización*, México, Distrito Federal.

- Nevenka R., Djordje S., Sanja J., Natasa Z. L., Janez K., Venceslav K., **2009**, *Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia*, Journal of Hazardous Materials 172, 1450–1457
- Olguín M. T., Solache-Rios M., Acosta D., Bosch P., and Bulbulian S., **1999**, *Uranium sorption in zeolite X: The valence effect*, Microporous and Mesoporous Materials, 28, 377-385.
- Orha C., Manea F., Ratiu C., Burtica G. and Iovi A., **2007**, *Obtaining and characterization of Romanian zeolite supporting silver ions*, Environmental Engineering and Management Journal 6, 541-544.
- Pereira V. J., Nagel-Hassemer M. E., Rubens L. F. and Recio L. A., **2013**, *Simultaneous adsorption of iron and manganese from aqueous solutions employing an adsorbent coal*, Environmental Technology 34, 275-282.
- Pérez-Ramírez J., Mul G., Kapteijin F., Moulijn J. A., Overweg A. R., Doménech A., Ribera A., and Arends I. W. C. E., **2002**, *Physicochemical characterization of isomorphously substituted FeZSM-5 during activation*, Journal of Catalysis 207, 113-126.
- Petkova S. V., **1996**, *Remoción de Hierro y Manganeso por medios de contacto no convencionales*, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Cuernavaca, Morelos, Archivo electrónico <http://www.zeolitanatural.com/docs/aguafemn4.pdf>. Fecha de consulta abril 2017.
- Rajic N., Stojakovic D., Jevtic S., Zabukovec L. N., Kovac J., and Kaucic V., **2009**, *Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia*, Journal of Hazardous Materials, 172, 1450-1457.
- Roccaro P., Barone C., Mancini G., Vagliasindi F. G. A., **2007**, *Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: A case study*, Desalination 210, 205-214.

- Semmens M. J., **1983**, *Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites*: In *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, First Edition, Westview Press, Boulder.
- Sing K. S. W., **1982**, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, *Pure and Applied Chemistry* 54, 2201-2218.
- Sun K., Su W., Fan F., Feng Z., Jansen T. A., Van Santen R. A., and Li C., **2008**, *Location of Mg cations in mordenite zeolite studied by IR spectroscopy and density functional theory simulations with a CO adsorption probe*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1352-1358.
- Taffarel S. R., and Rubio J., 2009, *On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites*, *Minerals Engineering* 22 (2009), 336-343.
- Torres-Pérez J., Solache-Ríos M. and Olguín M. T., **2007**, *Sorption of azo dyes onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff*, *Separation Science and Technology* 42, 299-318.
- Tsitsishvili G., Andronikashvili T., Kirov G., and Filizova L. D., **1992**, *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Limited, England.
- Vanneuville W., Werner B., Uhel R. **2012** *Water resources in Europe in the context of vulnerability*. EEA 2012 state of water assessment.
- Vijayaraghavan K. and Joshi U. M. **2014**, *Application of Ulva sp. biomass for single and binary biosorption of chromium (III) and manganese (II) ions: Equilibrium modeling*, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33, 147-153
- Wang T, Dou T., Li Y., Zhang Y., Li X., and Yan Z., **2004**, *Synthesis, characterization and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite*, *Journal of Solid State Chemistry* 177, 4800-4805.
- WHO, *Guidelines for Drinking Water Quality*, Third Edition Geneva, Italy, **2004**.

Zaini M. A. A., Okayama R. and Machida M. **2009**, *Adsorption of aqueous metal ions on Cattle-manure-compost based activated carbons*, Journal of Hazardous Materials 170, 1119-1124

ANEXO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Difracción de Rayos-X (DRX)

Las técnicas de difracción de Rayos-X (RX), tomaron importancia a partir de 1912, fecha a la que Max von Laue y sus colaboradores Friedrich y Camping en Munich lograron obtener el primer diagrama de difracción de RX por un cristal, confirmación directa de la de la estructura periódica de los medios cristalinos. La técnica evolucionó rápidamente y las primeras estructuras cristalinas simples fueron determinadas un año después de la experiencia de Laue, por W.H. y W.L. Bragg. Desde entonces se han realizado progresos considerables, en particular, gracias al desarrollo de métodos de medición precisos y al uso de la informática.

Los parámetros experimentales se determinan por la *condición de Bragg*

$$2 d_{(hkl)} \sen \theta = n \lambda$$

Esta ecuación comporta dos parámetros experimentales variables, θ y λ .

Para realizar las condiciones de difracción sobre una familia de planos (hkl) , uno solo de esos dos parámetros puede ser fijado arbitrariamente. La selección del parámetro variable determina dos grupos de métodos de difracción de RX:

q fijado, λ variable: *método de Laue*

λ fijada, q variable: *método del cristal giratorio, método de polvos*

Cada uno de estos métodos fundamentales existe en una versión de base y bajo forma de variantes más o menos numerosas y más o menos perfeccionadas.

Con las modificaciones correspondientes, las técnicas de RX pueden igualmente, ser utilizadas para la difracción de neutrones.

Esta técnica permite confirmar la estructura cristalina de los materiales. La espectroscopia de rayos-X, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con determinada frecuencia. Estas medidas dan una información sobre la composición y la estructura del material analizado. En el caso de la difracción de rayos-X al igual que con otros tipos de radiación, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por los que pasa, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Cuando una radiación-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, de nueva cuenta una fracción es dispersada y lo restante penetra a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal, es la difracción del haz. Así los requisitos para la difracción de rayos-X son: que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Para determinar la relación entre la distancia de los átomos, el ángulo de difracción y la longitud de onda de la radiación incidente se utiliza la ecuación de Bragg.¹

¹ Skoog Douglas A., Leary James J. **2008**. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, Sexta edición.

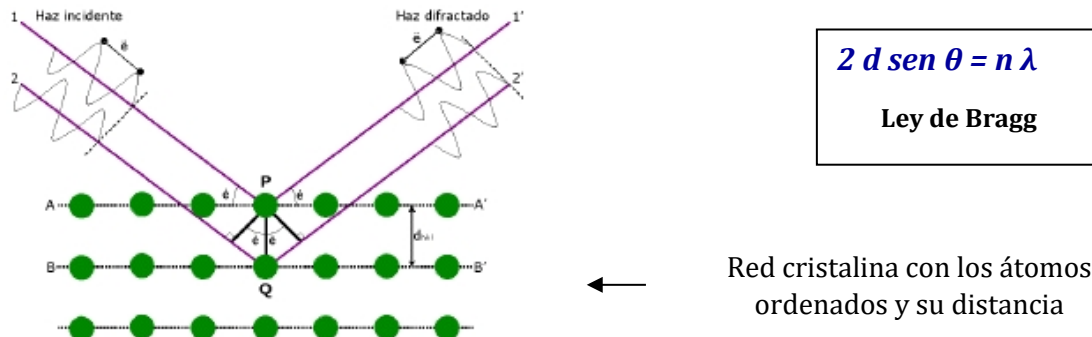


Figura 1 AI. Diagrama de la difracción de rayos-X producida por un cristal

Imagen tomada de: <http://www.hablandodeciencia.com/articulos/wp-content/uploads/drx01.png> , consultado: 22 de noviembre de 2017.

Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica es una técnica fundamental en la ciencia moderna. Desde su desarrollo, en los años treinta, ha dado lugar a una infinidad de descubrimientos en áreas como la física, la biología, la medicina y la geología, entre otras. Así, bajo el haz de electrones se han formado imágenes de virus, bacterias, DNA, átomos: visiones todas que han cambiado nuestra concepción del universo.²

Actualmente, los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión son ampliamente utilizados para realizar diversos microanálisis. Ambos instrumentos emplean un haz de electrones para irradiar un analito. La interacción de este haz sobre la muestra genera diversos tipos de señales, las cuales deben ser analizadas con los detectores adecuados.

Los datos de morfología (dimensión y forma), fase, cristalografía y composición química, son cruciales en la investigación de materiales por ello la técnica de caracterización por microscopía electrónica es un recurso invaluable.

² Yacamán J. M. y Reyes-Gasga J. **1998**, *Microscopía Electrónica: Una Visión del Microcosmos*. Fondo de Cultura Económica)

El desarrollo del microanálisis fue motivado por la necesidad de obtener imágenes e información molecular y elemental a escala microscópica. En los microanálisis las muestras son bombardeadas con un haz de radiación excitado, el resultado de la interacción del haz con la muestra es la emisión de radiación, la cual es separada por un espectrómetro y colectada por un detector, como se puede apreciar en la Figura 2 AI. En las micropruebas el haz es enfocado en la partícula con una resolución que varía en un rango que va desde nanómetros hasta micrómetros.³

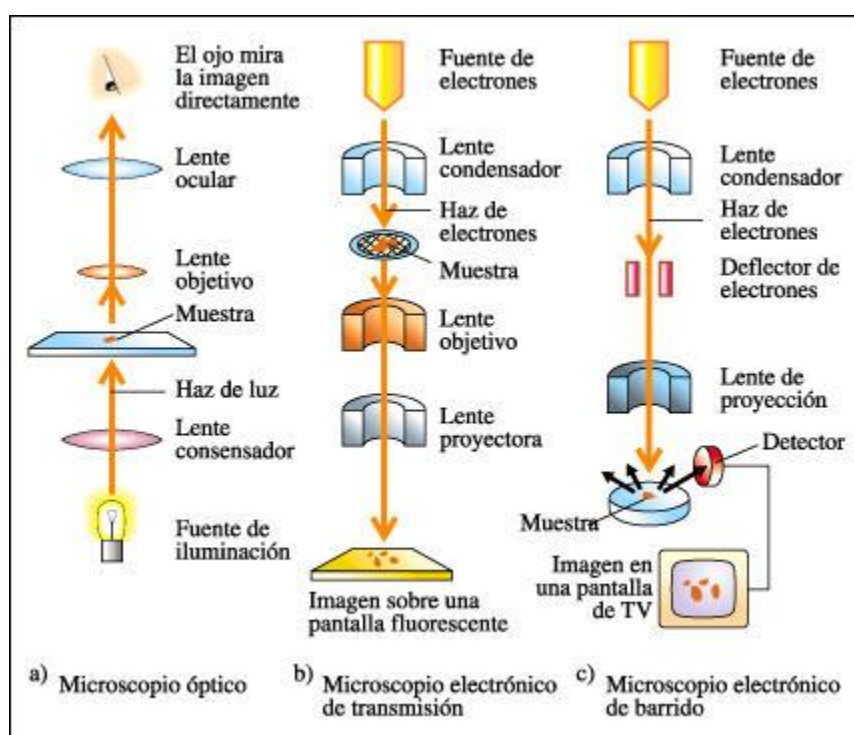


Figura 2 AI. Esquema comparativo de a) Microscopio óptico b) Microscopio electrónico de transmisión y c) Microscopio electrónico de barrido

Imagen tomada de : <https://enroquedeciencia.blogspot.mx/2012/09/que-tiene-mas-potencia-de-aumento-un-5.html> , consultada: 22 de noviembre de 2017.

³ Baron, P. A.; Willeke, K. **2001**. *Aerosol Measurement; Principles Techniques, and Applications*. Second edition. Wiley-Interscience

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico más sencillo es muy similar al microscopio óptico. Ambos tienen lentes y condensadores para concentrar la iluminación sobre la muestra (Figura 2 AI).

Los rayos de iluminación atraviesan la muestra y son enfocados por las lentes del objetivo y de proyección para formar una imagen aumentada sobre una pantalla fluorescente. Sin embargo, el microscopio electrónico es mucho más complejo. Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, debe trabajarse en condiciones de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} torr; 1 torr = 1 mm de mercurio a 0°C). El sistema central del microscopio electrónico incluyendo la pantalla fluorescente y el equipo fotográfico, lo constituye un tubo hueco. El equipo eléctrico que suministra la corriente necesaria se halla generalmente situado a una cierta distancia para evitar la interferencia de los campos magnéticos dispersados. La mayoría de los microscopios están equipados con dispositivos de seguridad que no permiten conectar el filamento de alto voltaje hasta que no se ha conseguido el vacío apropiado. Las lentes magnéticas del microscopio electrónico están formadas por imanes en forma de herradura. El imán puede ser permanente o de tipo electromagnético. Variando la potencia de la corriente a la lente continuamente, se consigue el efecto de variar la distancia focal de la lente continuamente, lo cual es muy similar al sistema de "zoom". Sin embargo, normalmente se preselecciona la corriente deseada. Se pueden ajustar los voltajes de aceleración en una gama que incluye 40, 60, 80 y 100 Kv, etc. Ajustando el voltaje Kv a un nivel inferior, se consigue aumentar el contraste.

Microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

El primer microscopio electrónico de barrido fue desarrollado en 1930 en Alemania y en 1949 en Estados Unidos y finalmente en Inglaterra en 1950. El primer modelo comercial fue presentado en 1964 por "The Cambridge Scientific Instrument Company"; posteriormente, muchos otros fabricantes han desarrollado nuevos modelos. El principio del sistema SEM consiste en que si se hace incidir sobre la muestra

un haz de electrones finamente enfocado, emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos.

EDS en microscopía de barrido

Cuando un electrón con una determinada velocidad (léase energía) choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta que a continuación se detalla:

1. El electrón atraviesa la muestra, sin interactuar con sus átomos. En muestras delgadas, ésta podría ser la opción más probable. Recordemos que el diámetro de un átomo es aproximadamente de 0,15 nm, siendo el núcleo de 0,000015 nm, es decir 10.000 veces menor. El electrón que viaja a través del átomo no tiene muchas posibilidades de encontrarse con otro electrón, o con el núcleo. Sin embargo, a veces ocurre. Cuando aumenta el espesor de la muestra, el número atómico de la misma y el número de electrones incidentes, aumentan las probabilidades de encuentro. Esta probabilidad se calcula mediante un parámetro denominado "cross-section", del cual hablaremos más adelante.
2. La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde velocidad (energía), no ocurre nada más, aunque hay que precisar que este cambio de rumbo es fundamental en la microscopía electrónica de transmisión (MET). Este tipo de desviación es conocida como *dispersión elástica*. Si la desviación es mayor de 90°, el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, estaríamos hablando de electrones *retrodispersados*, utilizados ocasionalmente en microscopía electrónica de barrido (MEB).
3. Tercera posibilidad, que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una *dispersión inelástica*. En este caso ocurre algo, y ese algo es que un cuanto de radiación es emitido para conservar el balance energético. Esta radiación emitida es conocida como *bremsstrahlung*, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado", y genera un espectro continuo o

radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo. El rango de energías emitido puede variar desde cero hasta el mismo valor de la energía del electrón incidente.

4. Otra posibilidad es que el electrón visitante choque con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* (el que lo ha expulsado es primario), y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de análisis cuyas siglas son EELS (ElectronEnergyLossSpectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerquita del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como *electrón Auger*. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son AES (Auger Electron Spectrometry).

b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos-X. Ésta, finalmente, es la base de la *espectrometría por dispersión de energías de rayos X* que por supuesto también tiene sus siglas: XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). No obstante, puede encontrarse en diversos textos como EDS, EDXRS, EDX o XDS.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. La diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

- a) por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b) por el nº de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo)⁴.

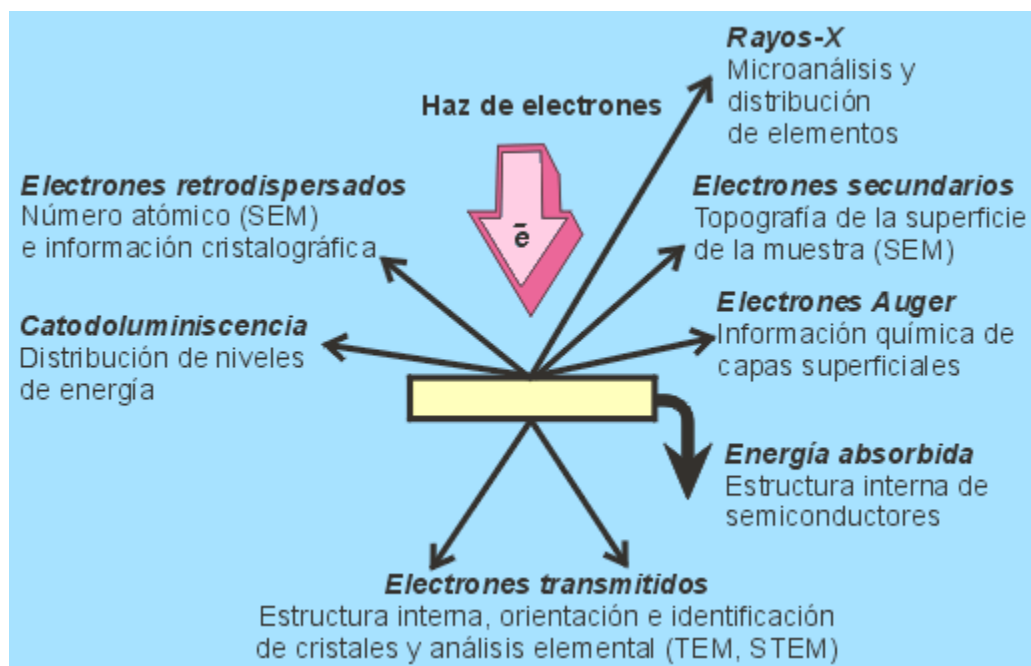


Figura 3 AI. Interacciones del haz de electrones con la materia

Imagen tomada de: http://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr_electr.htm consultada: 25 de noviembre de 2017

Fisisorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ es de gran utilidad para entender la estructura física del material, su superficie específica y conocer su porosidad. La cantidad adsorbida por gramo de sólido (n) depende de la presión del gas en el equilibrio P , de la temperatura T y también de la naturaleza del gas y del sólido, lo anterior se representa de la siguiente manera: $n = f(P, T, \text{gas}, \text{sólido})$. Para un gas y un sólido a una temperatura constante, la ecuación anterior tendrá la forma de $n = f(P)_{T, \text{gas}}$,

⁴ Servicio de Microscopia Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga (consultado septiembre 2017)
<http://www.uma.es/sme/> <http://www.scai.uma.es/> <http://www.uma.es>

sólido. Si el gas está por debajo de su temperatura crítica, entonces es un vapor, por lo tanto la isoterma de adsorción se expresa como $n = f(P/P_0)_{T, \text{gas, sólido}}$, donde P_0 es la presión de vapor o de saturación^{5,6}.

La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión y generar así lo que se conoce como isoterma de adsorción. Generalmente, se considera al nitrógeno como el adsorbato más adecuado para la determinación del área específica, por lo que es necesario conocer la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio en su punto de ebullición (-196°C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 bar. Bajo estas condiciones se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie.

El método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, mejor conocido como método BET, es el más empleado para determinar el área específica. Estos autores establecieron la ecuación de la isoterma de adsorción tomando en cuenta la formación de multicapas, la cual puede aplicarse para el intervalo de $P/P_0 = 0.05-0.3$

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \Bigg]$$

P = presión de equilibrio

P_0 = Presión de saturación (mm Hg)

P/P_0 = Presión relativa

V = Volumen adsorbido a la presión de equilibrio (cm^3/g)

V_m = Volumen de gas correspondiente a la monocapa (cm^3/g)

C = Constante que depende del calor de adsorción.

⁵ Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., **1985** *Reporting physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure Appl. Chem. 57 (4), 603-619.

⁶ Carrot P. J. M., Robert R. A., Sing K. S. W. *1987, Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons*. Carbon, 25, p.p. 59-68.

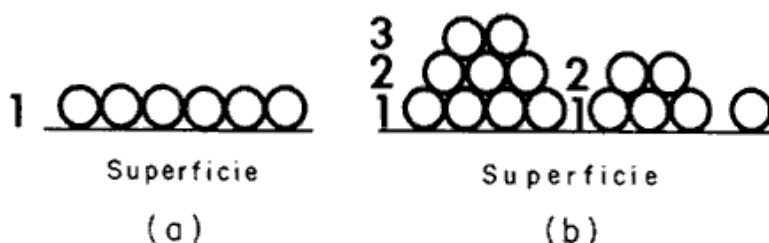


Figura 4 AI. (a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas.

Imagen tomada de : <https://es.slideshare.net/zaion08/el-catalizador> , consultada: 27 de noviembre de 2017.

De acuerdo con la ecuación anterior, al graficar los valores de $P/(P_0 - P)V$ en función de P/P_0 debe dar una línea recta, donde la ordenada al origen es $1/CV_m$ y la pendiente es igual a $(C-1)/CV_m$. A partir de estos datos, se obtienen los valores de la constante C y el volumen de la monocapa (V_m). El volumen V_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Para determinar el área específica es necesario tomar en cuenta el área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie. Si esta área por molécula es α , el área específica total está dada por la ecuación:

$$A_{(BET)} = [V_m * N_o / V] \alpha$$

donde: $A_{(BET)}$ es el área específica (m^2/g), V es el volumen por mol de gas a las condiciones de V_m , N_o es el Número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol), y el área transversal del adsorbato (\AA^2) está dada por α (el área de la molécula de nitrógeno es de 16.2 \AA^2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$). El término en el paréntesis rectangular representa el número de moléculas sorbidas.

Las muestras serán desgasificadas bajo corriente de N_2 gas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Para posteriormente proceder a la adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición, esto construirá la isoterma respectiva para poder determinar el área específica y la distribución de tamaño y volumen de poro del adsorbente.

CLASIFICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LAS ISOTERMAS

Isotermas de adsorción

Los poros en un material son de suma importancia, ya que es en gran parte donde se lleva a cabo la adsorción de la especie de interés. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se clasifican como mesoporos y si son menores de 2 nm, como microporos.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas, se conoce como isoterma de adsorción en la figura 1 se muestra el esquema de cada una de ellas, también reconocidas por la IUPAC.

La *isoterma tipo I*, se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas y corresponde a sólidos microporosos. La *isoterma tipo II* es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La *isoterma III* ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La *isoterma IV* representa a los sólidos mesoporosos. La *isoterma V* es similar a la isoterma tipo III, pero presenta un lazo de histéresis. La *isoterma VI* es poco frecuente, ocurre en sólidos con superficie no porosa muy uniforme.

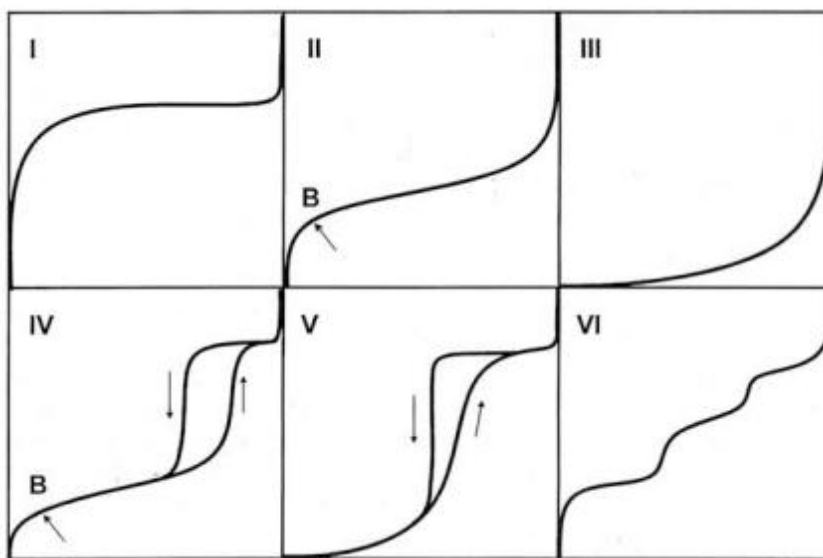


Figura 5 AI. Tipos de Isotermas de adsorción

Imagen tomada de: <http://procesosbio.wikispaces.com/file/view/ads4.jpg/353787910/ads4.jpg>
consultada: 28 de noviembre de 2017.

Tipos de lazos de histéresis

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isothermas de adsorción física de nitrógeno (IV y V), se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos o laminares, cuya característica particular es la desorción que se lleva a cabo desde un mecanismo esférico y no desde una pared plana^{7,8}.

Los tipos de lazos de histéresis son los que se presentan en la figura 6 AI.

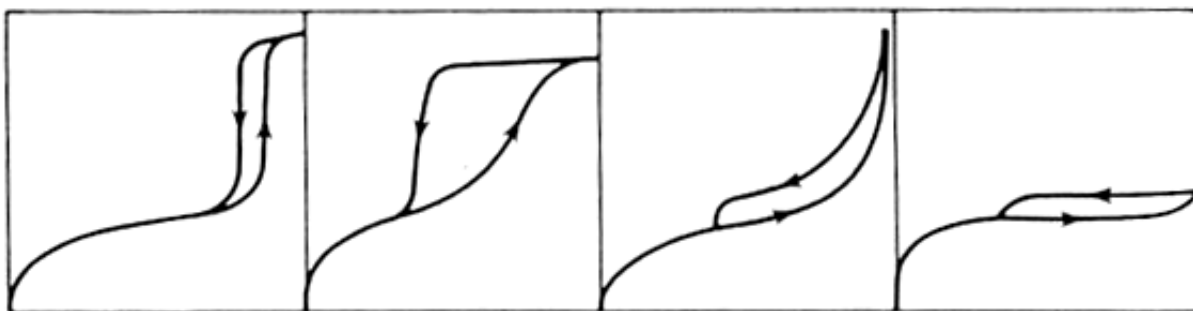


Figura 6 AI. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

Imagen tomada de : <http://procesosbio.wikispaces.com/file/view/ads4.jpg/353787910/ads4.jpg>
consultada: 8 de noviembre de 2017.

Otros parámetros importantes a determinar a partir de la isoterma de N₂ son el diámetro y el volumen de poro. La histéresis existe debido a que el fenómeno de la evaporación no es exactamente la inversa del fenómeno de la condensación. La forma exacta del ciclo varía de un sistema de adsorción a otro, pero la cantidad adsorbida en condiciones de una presión relativa dada es siempre mayor en la rama de desorción que en la rama de adsorción.

La información sobre la distribución de poros nos proporciona un parámetro esencial para la explicación de la capacidad de adsorción o la actividad catalítica y la difusión de especies orgánicas. La distribución de diámetro de poro, se refiere al porcentaje que representan los poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. Para obtener esta distribución, se procede de la siguiente manera: una vez que la adsorción

⁷ Aguilar, G. 1985. *Adsorción y catálisis*. Universidad Autónoma de Puebla.

⁸ Yang, Ralph T. 1987, *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial Collage Press. Vol. 1.

terminó, se desorbe el gas adsorbido y con esto se traza la curva de la desorción, como resultado final se obtiene la curva completa de histéresis que contempla en su conjunto el proceso de adsorción y desorción.

Existen varios métodos para determinar la distribución del tamaño de poro a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno, los cuales se basan en la aplicación de la ecuación de Kelvin para estimar el tamaño de poro. Entre los métodos, el más utilizado es el propuesto por *Barret-Joyner-Hallenda* (BJH). La aplicación del método BJH implica las siguientes consideraciones: poros rígidos de forma cilíndrica, el menisco que está relacionado directamente con el radio del poro es hemisférico con un ángulo de contacto igual a cero, y aplicación de la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P_o) = -(2\gamma w_m \cos \theta)/(RTr_c)$$

donde: r_c representa el radio para los poros cilíndricos, w_m volumen molar del líquido condensado, γ es la tensión superficial y θ es el ángulo de contacto entre la superficie y el condensado a la presión relativa (P/P_o) a la cual ocurre la condensación. Así en el caso de no tener microporos en los sólidos, se aplicará este método.

Un buen adsorbente. Hay numerosos factores que describen la calidad o utilidad de los adsorbentes. En general, se pueden nombrar los siguientes: la adsorción rápida y la cinética de desorción, gran capacidad de adsorción, el que se regenere múltiples veces y la estabilidad.

PUNTO DE CARGA CERO

La capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes depende de múltiples factores, tales como el valor de pH, dosificación, concentración del contaminante, tamaño de partícula, temperatura, tiempo de contacto y velocidad de agitación, es decir, de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso y de la naturaleza del contaminante^{9, 10, 11, 12, 13, 14}. No obstante y de forma específica, la capacidad de adsorción del residuo está determinada por su composición química particular y por la distribución de cargas sobre su superficie^{15, 16}. Así, la determinación del punto de carga cero y del punto isoeléctrico del adsorbente de interés permiten establecer dicha distribución de cargas global sobre su superficie y con ello su capacidad particular para retener contaminantes iónicos, tales como colorantes y metales. Así mismo, el punto de carga cero señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica.

El punto de carga cero, PZC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es

⁹ Amaringo V. F. A., Hormaza A. A. **2013**, Revista de Investigación Agraria y Ambiental, Volumen 4 Número 2 – julio-diciembre.

¹⁰ Hormaza, A. & Suarez, E. **2009**, *Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas*. Rev. Soc. Quím. Perú. 75 (3): 329-338.

¹¹ Vijayakumar, G., Tamilsaran, R. y Dharmendirakumar, M. **2012**. *Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine- B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite*. Journal of Materials of Environmental Sciences 3 (1): 157-170.

¹² El-Latif, A., Ibrahimz, A. & El-Kady. **2010**. *Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite*. Journal of American Science. 6(6): 267-283.

¹³ Wanchanthuek, R. & Thapol, A. **2011**. *The Kinetic study of methylene blue adsorption over MgO from PVA template preparation*. Journal of Environmental Science and Technology. 4 (5): 552-559.

¹⁴ Elkady, M., Ibrahim, A. & El-Latif, A. **2011**. *Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads*. Desalination. 278 (1-3): 412-423.

¹⁵ Menéndez, J., Illán -Gómez, C. & Radovic, R. **1995**. *On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons*. Carbon. 33 (11):1655-1659.

¹⁶ Appel, C. Ma, L., Dean, R. & Kennelly, E. **2003**. *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. Geoderma. 113 (1-2): 77- 93.

neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual¹⁷; mientras que el punto isoelectrico, IEP, se define como el valor correspondiente a las cargas superficiales externas del material. Estos parámetros son muy valiosos para determinar la afinidad particular de un determinado adsorbente por un adsorbato específico¹⁸

¹⁷ Franks, G. y Meagher, L. **2003**. *The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 214 (1-3): 99-/110.

¹⁸ Babic, B., Milonjic, S., Polovina, M. & Kaludierovic, B. **1999**. *Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth*. Carbon. 37 (3): 477-481.

ANEXO II

ARTÍCULO PUBLICADO

Research and Reviews in Materials Science and Chemistry

Vol. 5, Issue 1, 2015, Pages 29-61

ISSN 2319-6920

Published Online on July 31, 2015

© 2015 Jyoti Academic Press

<http://jyotiacademicpress.net>

SORPTION PROPERTIES OF MODIFIED CLINOPTILOLITE-AND MORDENITE-RICH TUFFS FOR MANGANESE REMOVAL FROM AQUEOUS SYSTEMS

**CLAUDIA X. ROJAS-PAVÓN^{1,2}, M. TERESA OLGUÍN², MIRIAM J.
JIMÉNEZ-CEDILLO¹ and ANA M. MAUBERT¹**

¹Universidad Autónoma Metropolitana-A

Área de Química de Materiales

Av. San Pablo 180

Col. Reynosa Tamaulipas

Del. Azcapotzalco

C. P. 02200

D. F. México

e-mail: amf@correo.azc.uam.mx

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Departamento de Química

Carretera México-Toluca S/N, Km. 36.5

La Marquesa Ocoyoacac

Apartado Postal 18-1027, México

D. F. México

Keywords and phrases: manganese, mordenite, clinoptilolite, sorption, kinetic, isotherms.

Communicated by Dorina Simedru.

Received April 30, 2015